

(19) 日本国特許庁 (JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/055600

発行日 平成17年4月28日 (2005. 4. 28)

(43) 国際公開日 平成15年7月10日 (2003. 7. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B 0 1 J 31/02  
C 0 7 C 35/37  
C 0 7 C 45/36  
C 0 7 C 49/675  
C 0 7 C 51/255

F I

B 0 1 J 31/02 1 0 2 Z  
C 0 7 C 35/37  
C 0 7 C 45/36  
C 0 7 C 49/675  
C 0 7 C 51/255

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 52 頁) 最終頁に続く

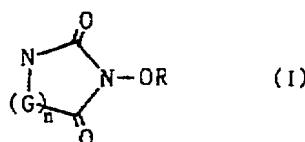
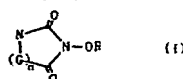
出願番号 特願2003-556171 (P2003-556171)  
(21) 国際出願番号 PCT/JP2002/012794  
(22) 国際出願日 平成14年12月5日 (2002. 12. 5)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-392863 (P2001-392863)  
(32) 優先日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 000002901  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町 1 番地  
(74) 代理人 100101362  
弁理士 後藤 幸久  
(72) 発明者 石井 康敬  
日本国大阪府高槻市別所本町 1 9 - 2 1  
(72) 発明者 平井 成尚  
日本国兵庫県姫路市網干区高田 7 2 0

(54) 【発明の名称】 環状アシルウレア系化合物で構成された触媒、及びこの触媒を用いた有機化合物の製造法

## (57) 【要約】

本発明の触媒は、下記式 (I)

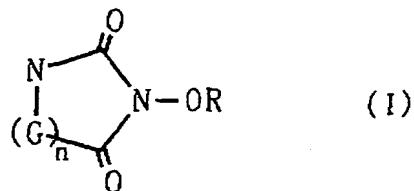


(式中、Rは水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示し、Gは炭素原子又は窒素原子を示す。nは1又は2を示し、nが2のとき、2つのGは同一でもよく異なってもよい) で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物で構成されている。前記触媒は、上記環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせで構成されていてもよい。上記の触媒の存在下、(A) ラジカルを生成可能な化合物と、(B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させることにより、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることができる。本発明によれば、温和な条件下、付加又は置換反応等により有機化合物を高い選択率及び収率で製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (I)

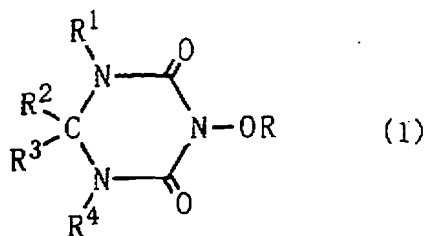


(式中、Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示し、Gは炭素原子又は窒素原子を示す。nは1又は2を示し、nが2のとき、2つのGは同一でもよく異なってもよい)

で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物で構成された触媒。

## 【請求項 2】

環状アシルウレア系化合物が、下記式 (1)

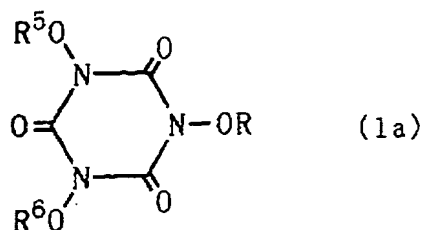


(式中、Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はアシル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも2つが互いに結合して、式中の環を構成する原子とともに二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は一体となってオキソ基を形成してもよい)

で表される化合物である請求の範囲第1項記載の触媒。

## 【請求項 3】

環状アシルウレア系化合物が、下記式 (1 a)



(式中、R、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される化合物である請求の範囲第 1 項記載の触媒。

## 【請求項 4】

環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせからなる請求の範囲第 1 項～第 3 項の何れかの項に記載の触媒。

## 【請求項 5】

請求の範囲第 1 項～第 4 項の何れかの項に記載の触媒の存在下、(A) ラジカルを生成可能な化合物と、(B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法。

## 【請求項 6】

ラジカルを生成可能な化合物 (A) が、(A 1) ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A 2) 炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A 3) メチン炭素原子を有する化合物、(A 4) 不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、(A 5) 非芳香族性環状炭化水素、(A 6) 共役化合物、(A 7) アミン類、(A 8) 芳香族化合物、(A 9) 直鎖状アルカン、及び (A 10) オレフィン類から選択された化合物である請求の範囲第 5 項記載の有機化合物の製造法。

## 【請求項 7】

ラジカル捕捉性化合物 (B) が、(B 1) 不飽和化合物、(B 2) メチン炭素原子を有する化合物、(B 3) ヘテロ原子含有化合物、及び (B 4) 酸素原子含有反応剤から選択された化合物である請求の範囲第 5 項記載の有機化合物の製造法

## 【請求項 8】

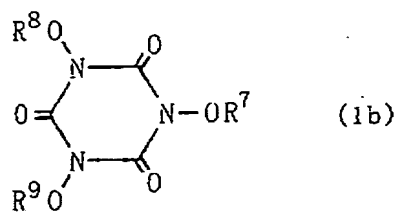
酸素原子含有反応剤（B 4）が、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩から選択された少なくとも 1 種である請求の範囲第 7 項記載の有機化合物の製造法。

## 【請求項 9】

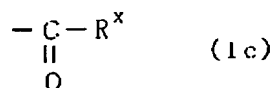
ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応が酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせである請求の範囲第 5 項記載の有機化合物の製造法。

## 【請求項 10】

下記式（1 b）



（式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  は、同一又は異なって、水素原子又は下記式（1 c）



〔式中、 $\text{R}^x$  は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す〕で表されるアシル基を示す。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  のうち少なくとも 1 つは式（1 c）で表されるアシル基を示す）で表される環状アシルウレア系化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

本発明は、酸化、ニトロ化、カルボキシル化、炭素－炭素結合形成反応などの反応に有用な触媒、及び該触媒を用いた有機化合物の製造法に関する。

## 背景技術

酸化反応は、有機化学工業における最も基本的な反応の一つであるため、種々の酸化法が開発されている。資源及び環境上の観点から、好ましい酸化方法は、分

子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法である。しかし、触媒的な酸化法では、通常、酸素を活性化するために高温や高圧を必要としたり、温和な条件で反応させるためにはアルデヒドなどの還元剤の共存下で反応させる必要がある。そのため、触媒的酸化法を用いて、温和な条件下で、アルコール類やカルボン酸を簡易に且つ効率よく製造することは困難であった。

一方、メタンやエタンなどの低級炭化水素のニトロ化は硝酸や二酸化窒素を用いて250～300℃の高温で行われている。しかし、炭素数の多い炭化水素のニトロ化を上記条件下で行うと、基質が分解して目的のニトロ化合物を収率よく得ることができない。また、炭化水素類のニトロ化として混酸（硝酸と硫酸の混合物）を用いる方法が広く利用されている。しかし、この方法では、高濃度の強酸を大量に使用する必要がある。

また、炭化水素類に温和な条件で直接カルボキシル基を導入する方法はほとんど知られていない。

有機硫黄酸及びその塩の製造法として種々の方法が知られている。例えば、スルホン酸の製造法として、チオールやジスルフィドを酸化剤により酸化する方法、芳香族炭化水素と無水 $\text{SO}_3$ ・ピリジンやクロロ硫酸とを反応させるフリーデルクラフト反応を利用する方法、不飽和化合物へのラジカル付加反応により合成する方法などが利用されている。しかし、これらの方法は、反応条件が厳しかったり、多量の副生物が併産されるなどの問題点を有する。また、従来、非芳香族性の炭化水素類を直接且つ効率的にスルホン化する方法は知られていない。

炭素－炭素二重結合などを有する不飽和化合物やヘテロ原子含有化合物に種々の化合物を付加させて有用な有機化合物を得る方法が知られている。例えば、塩基の存在下、マロン酸ジエステルなどの活性メチレン化合物とアクリロニトリルなどの電子吸引基を有するオレフィンとを反応させると、求核的な付加反応により炭素－炭素結合が形成されて付加生成物が得られる（マイケル付加反応）。また、酸又は塩基の存在下で2種のカルボニル化合物を処理すると、一方のカルボニル化合物が他方のカルボニル化合物に求核的に付加して、炭素－炭素結合が形成され、アルドール縮合物が得られる。

しかし、これらの方法は、通常、酸又は塩基の存在下で反応が実施されるため、

酸や塩基に弱い置換基を有する化合物に対しては適用できない。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子などに、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合させることは困難である。

また、ラジカル機構による炭素-炭素二重結合への付加反応や炭素-炭素結合を形成するカップリング反応も知られている。しかし、温和な条件下で、例えば分子状酸素により効率よく付加又は置換反応生成物又はその誘導体を得る方法はほとんどない。

特開平8-38909号公報及び特開平9-327626号公報には、分子状酸素により有機基質を酸化するための触媒として、特定の構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などにて構成された酸化触媒が提案されている。特開平11-239730号公報には、前記イミド化合物の存在下、基質と、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも1種の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選択された少なくとも1種の官能基を導入する方法が開示されている。また、WO 00/35835には、特定のイミド化合物と該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下で2つの化合物を反応させ、ラジカル機構により付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を製造する方法が開示されている。これらのイミド化合物を触媒として用いる方法によれば、比較的温和な条件下で、基質にヒドロキシル基や、ニトロ基、カルボキシル基などの酸素原子含有基を導入したり、炭素-炭素結合を形成することが可能である。しかし、この方法においても、目的化合物の収率、触媒の安定性、触媒使用量等の点で必ずしも充分満足できるものではなかった。

#### 発明の開示

従って、本発明の目的は、温和な条件下、付加又は置換反応等により有機化合物を高い選択率及び収率で製造できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。

本発明の他の目的は、有機基質に温和な条件下で酸素原子含有基を導入できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。

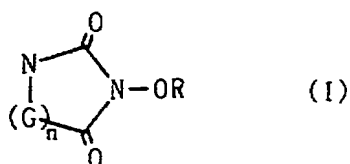
本発明のさらに他の目的は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる触媒を提供することにある。

本発明の他の目的は、少量で高い触媒活性を示すラジカル反応触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記のような特性を有し、触媒として有用な新規な環状アシルウレア系化合物を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造の環状アシルウレア系化合物の存在下で、ラジカルを生成可能な化合物とラジカル捕捉性化合物とを反応させると、温和な条件で対応する付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体が見出され、本発明を完成した。

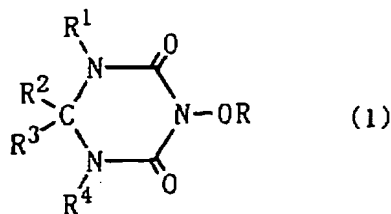
すなわち、本発明は、下記式 (I)



(式中、Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示し、Gは炭素原子又は窒素原子を示す。nは1又は2を示し、nが2のとき、2つのGは同一でもよく異なってもよい)

で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物で構成された触媒を提供する。

前記環状アシルウレア系化合物には、下記式 (1)

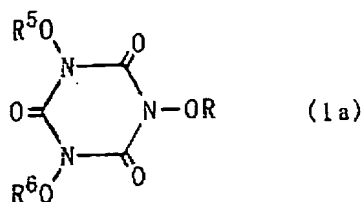


(式中、Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はアシル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、

アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも2つが互いに結合して、式中の環を構成する原子とともに二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は一体となってオキシ基を形成してもよい)

で表される化合物が含まれる。

前記環状アシルウレア系化合物として、例えば、下記式(1a)



(式中、R、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される化合物が挙げられる。

前記触媒は、環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせで構成してもよい。

本発明は、また、上記触媒の存在下、(A) ラジカルを生成可能な化合物と、(B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法を提供する。

ラジカルを生成可能な化合物(A)として、(A1) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A2) 炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A3) メチン炭素原子を有する化合物、(A4) 不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物、(A5) 非芳香族性環状炭化水素、(A6) 共役化合物、(A7) アミン類、(A8) 芳香族化合物、(A9) 直鎖状アルカン、及び(A10) オレフィン類から選択された化合物を使用できる。

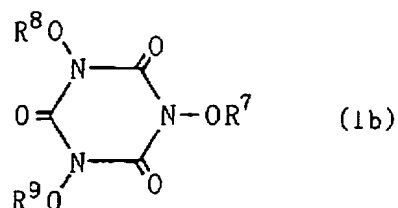
また、ラジカル捕捉性化合物(B)として、(B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する化合物、(B3) ヘテロ原子含有化合物、及び(B4) 酸素原子含有反応剤から選択された化合物を使用できる。前記酸素原子含有反応剤



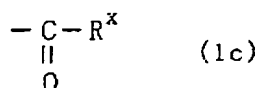
(B4) には、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩などが含まれる。

ラジカルを生成可能な化合物 (A) とラジカル捕捉性化合物 (B) との反応として、例えば、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせが例示できる。

本発明は、また、下記式 (1b)



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  は、同一又は異なって、水素原子又は下記式 (1c)



[式中、 $\text{R}^x$  は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す] で表されるアシル基を示す。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  のうち少なくとも1つは式 (1c) で表されるアシル基を示す) で表される環状アシルウレア系化合物を提供する。

なお、本明細書では、「付加若しくは置換」反応を、酸化やスルホン化等を含めた広い意味に用いる。また、環状アシルウレア系化合物には、その塩 (例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など) も含まれるものとする。

発明を実施するための最良の形態

[環状アシルウレア系化合物]

本発明の触媒は、前記式 (I) で表される環状アシルウレア骨格  $[-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-]$  を有する環状アシルウレア系化合物で構成されている。この環状アシルウレア系化合物は、分子中に、式 (I) で表される環状アシルウレア骨格を複数個有していてもよい。また、この環状アシルウレア系化合物は、式 (I) で表される環状アシルウレア骨格のうち  $\text{R}$  を除く部分 (N-オキシ環状アシルウレア骨格) が複数個、 $\text{R}$  を介して結合していてもよい。前記環状アシルウレア骨格を構成する原子  $\text{G}$ 、及び該  $\text{G}$  に結合している窒素原子は各種置換基

を有していてもよく、また、前記環状アシルウレア骨格には非芳香族性又は芳香族性環が縮合していてもよい。さらに、前記環状アシルウレア骨格は環に二重結合を有していてもよい。

式 (I) 中、R におけるヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用のヒドロキシル基の保護基を用いることができる。このような保護基として、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などの C<sub>1</sub>-4 アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など）；置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル、ビス（2-クロロエトキシ）メチル、2-（トリメチルシリル）エトキシメチル基など）、置換エチル基（例えば、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、2-メトキシエチル基など）、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-ヒドロキシアルキル基（例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル、1-ヒドロキシ-1-フェニルメチル基など）等のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など；アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリスチル、パルミトイル、ステアロイル基などの C<sub>1</sub>-20 脂肪族アシル基等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など）、スルホニル基（メタンスルホニル、エタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル、ナフタレンスルホニル基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-

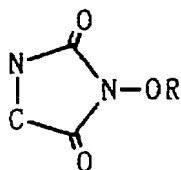
プトキシカルボニル基などのC<sub>1</sub> - 4 アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、無機酸(硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸など)からOH基を除いた基、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基など)などが挙げられる。

また、式(I)で表される環状アシルウレア骨格のうちRを除く部分(N-オキシ環状アシルウレア骨格)が複数個、Rを介して結合する場合、該Rとして、例えば、オキサリル、マロニル、スクシニル、グルタリル、アジポイル、フタロイル、イソフタロイル、テレフタロイル基などのポリカルボン酸アシル基；カルボニル基；メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基などの多価の炭化水素基(特に、2つのヒドロキシル基とアセタール結合を形成する基)などが挙げられる。

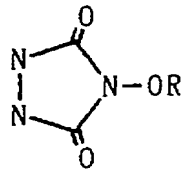
好ましいRには、例えば、水素原子；ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基；カルボン酸、スルホン酸、炭酸、カルバミン酸、硫酸、リン酸、ホウ酸などの酸からOH基を除いた基(アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基等)などの加水分解により脱離可能な加水分解性保護基などが含まれる。特に好ましいRは、水素原子；アセチル、プロピオニル、ブチリルなどの置換基を有しない又は置換基を有するC<sub>1</sub> - 4 脂肪族アシル基；ベンゾイル、ナフトイル、フェニルアセチル基などの芳香環に置換基(例えば、C<sub>1</sub> - 4 アルキル基、C<sub>1</sub> - 4 アルコキシ基、C<sub>1</sub> - 4 アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子など)を有していてもよい芳香族アシル基などである。

式(I)で表される環状アシルウレア骨格には、下記の式(Ia)で表される3-ヒドロキシ(又は3-置換オキシ)ヒダントイン骨格、式(Ib)で表される4-ヒドロキシ(又は4-置換オキシ)-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5

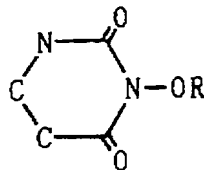
ージオン骨格 [4-ヒドロキシ (又は4-置換オキシ) -1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオン骨格を含む]、式 (I c) で表されるヒドロ-3-ヒドロキシ (又は3-置換オキシ) -1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン骨格 [ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ (又は1-置換オキシ) -1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン骨格、ヘキサヒドロ-1, 3-ジヒドロキシ (又は1, 3-ビス置換オキシ) -1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン骨格、3-ヒドロキシ (又は3-置換オキシ) ウラシル骨格を含む]、式 (I d) で表されるヒドロ-4-ヒドロキシ (又は4-置換オキシ) -1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン骨格、式 (I e) で表されるヒドロ-1-ヒドロキシ (又は1-置換オキシ) -1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン骨格、及び式 (I f) で表されるヒドロ-5-ヒドロキシ (又は5-置換オキシ) -1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン骨格が含まれる。



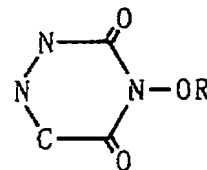
(Ia)



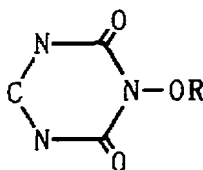
(Ib)



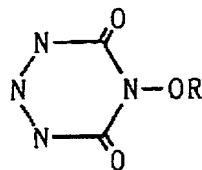
(Ic)



(Id)



(Ie)



(If)

(式中、Rは前記に同じ)

前記環状アシルウレア系化合物の代表的な例として、前記式 (1) で表されるヒドロ-1-ヒドロキシ (又は1-置換オキシ) -1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン化合物が挙げられる。式 (1) 中のRは前記式 (1) におけるRと同様である。

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>におけるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、

ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数1～30程度（特に、炭素数1～20程度）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。ヒドロキシ基の保護基としては前記のものが挙げられる。

カルボキシ基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどのC<sub>1</sub>～6アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）、トリアルキルシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基など）、置換基を有していてもよいアミノ基（例えば、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などのモノ又はジC<sub>1</sub>～6アルキルアミノ基など）などが挙げられる。

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC<sub>1</sub>～30脂肪族アシル基（特に、C<sub>1</sub>～20脂肪族アシル基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基などが例示できる。

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>におけるアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アシル基としては、上記R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>におけるアルキル基等と同様のものが例示される。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>におけるハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、オクタデシルオキシ基などの炭素数1～30程度（特に、炭素数1～20程度）のアルコキシ基が含まれる。

置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル

、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル基などのC<sub>1</sub> - 30 アルコキシカルボニル基（特に、C<sub>1</sub> - 20 アルコキシカルボニル基）；シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基（特に、3～20員シクロアルキルオキシカルボニル基）；フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基（特に、C<sub>6</sub> - 20 アリールオキシカルボニル基）；ベンジルオキシカルボニル基などのアラルキルオキシカルボニル基（特に、C<sub>7</sub> - 21 アラルキルオキシカルボニル基）などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ、ピバロイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ラウロイルオキシ、ミリストイルオキシ、パルミトイルオキシ、ステアロイルオキシ基などのC<sub>1</sub> - 30 脂肪族アシルオキシ基（特に、C<sub>1</sub> - 20 脂肪族アシルオキシ基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基；アセトアセチルオキシ基；シクロペンタンカルボニルオキシ、シクロヘキサンカルボニルオキシ基などのシクロアルカンカルボニルオキシ基等の脂環式アシルオキシ基；ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ基などの芳香族アシルオキシ基などが例示できる。

前記式（1）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも2つが互いに結合して、式中に示される環を構成する原子（炭素原子及び／又は窒素原子）とともに二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は一体となってオキソ基を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度の炭化水素環（縮合炭素環、橋かけ炭素環を含む）又は複素環（縮合複素環、橋かけ複素環を含む）である。このような環は、例えば、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、

ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

式(1)で表される環状アシルウレア系化合物の中でも、前記式(1a)で表される化合物〔ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン化合物(=1, 3, 5-トリヒドロキシイソシアヌル酸)及び該化合物の3つのヒドロキシル基のうち少なくとも1つのヒドロキシル基が保護基で保護された化合物〕が好ましい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>におけるヒドロキシル基の保護基及び好ましい保護基としては、前記Rにおけるヒドロキシル基の保護基と同様のものが例示される。

式(1a)で表される化合物には、前記式(1b)で表される新規な環状アシルウレア系化合物〔1, 3, 5-トリアシルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン化合物(=1, 3, 5-トリアシルオキシイソシアヌル酸)及び該化合物の3つのアシルオキシ基のうち1又は2のアシルオキシ基がヒドロキシル基である化合物〕が含まれる。式(1b)中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>の少なくとも1つは前記式(1c)で表されるアシル基を示している。式(1c)中、R<sup>x</sup>におけるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数1~20程度(好ましくは、炭素数1~6程度)の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アルケニル基には、ビニル、1-プロペニル、アリル基などの炭素数2~20程度(好ましくは、炭素数2~6程度)のアルケニル基が含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などの炭素数3~20程度(好ましくは、炭素数5~8程度)のシクロアルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基などの炭素数6~20程度(好ましくは、炭素数6~14程度)のアリール基が含まれ、アラルキル基には、例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル基などの炭素数7~21程度(好ましくは、炭素数7~15程度)のアラルキル基が含まれる。式(1b)で表される化合物の中でも、特に、1, 3, 5-トリアセトキシ-ヘ

キサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンが好ましい。

好ましい環状アシルウレア系化合物の代表的な例として、例えば、3-ヒドロキシヒダントイン、1, 3-ジヒドロキシヒダントイン、3-ヒドロキシ-1-メチルヒダントイン、3-アセトキシヒダントイン、1, 3-ジアセトキシヒダントイン、3-アセトキシ-1-メチルヒダントイン、3-ベンゾイルオキシヒダントイン、1, 3-ビス(ベンゾイルオキシ)ヒダントイン、3-ベンゾイルオキシ-1-メチルヒダントインなどの式(I a)で表される骨格を有する化合物；4-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-ヒドロキシ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-アセトキシ-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-アセトキシ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、4-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオン、4-アセトキシ-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオンなどの式(I b)で表される骨格を有する化合物；ヘキサヒドロ-3-ヒドロキシ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、ヘキサヒドロ-1, 3-ジヒドロキシ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、ヘキサヒドロ-3-ヒドロキシ-1-メチル-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、3-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、1, 3-ジアセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、3-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1-メチル-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、3-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、1, 3-ビス(ベンゾイルオキシ)-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、3-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1-メチル-1, 3-ジアジン-2, 4-ジオン、ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ-1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン、1-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン、1-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン、ヘキサヒドロ-1, 3-ジヒドロキシ-1, 3-ジアジン-2, 4,



6-トリオン、1, 3-ジアセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン、1, 3-ビス(ベンゾイルオキシ)-ヘキサヒドロ-1, 3-ジアジン-2, 4, 6-トリオン、3-ヒドロキシウラシル、3-アセトキシウラシル、3-ベンゾイルウラシルなどの式(I c)で表される骨格を有する化合物；ヘキサヒドロ-4-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン、ヘキサヒドロ-4-ヒドロキシ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン、4-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン、4-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアジン-3, 5-ジオンなどの式(I d)で表される骨格を有する化合物；ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、1, 3, 5-トリアセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、1, 3, 5-トリス(ベンゾイルオキシ)-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(メトキシメチルオキシ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、1-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、1-アセトキシ-ヘキサヒドロ-3, 5-ジメチル-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、1-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、1-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-3, 5-ジメチル-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオンなどの式(I e)で表される骨格を有する化合物[例えば、式(1)、式(1 a)、及び式(1 b)で表される化合物]；ヘキサヒドロ-5-ヒドロキシ-1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン、ヘキサヒドロ-5-ヒドロキシ-1, 2, 3-トリメチル-1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン、5-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン、5-アセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 3-ト

リメチルー 1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン、5-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオン、5-ベンゾイルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 2, 3-トリメチルー 1, 2, 3, 5-テトラジン-4, 6-ジオンなどの式 (I f) で表される骨格を有する化合物が挙げられる。

前記環状アシルウレア系化合物のうち R が水素原子である化合物は、公知の方法に準じて、又は公知の方法の組み合わせにより製造することができる。また、前記環状アシルウレア系化合物のうち R がヒドロキシル基の保護基である化合物は、対応する R が水素原子である化合物 (N-ヒドロキシ化合物) に、慣用の保護基導入反応を利用して、所望の保護基を導入することにより調製することができる。例えば、1, 3, 5-トリアセトキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン (= 1, 3, 5-トリアセトキシイソシアヌル酸) は、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン (= 1, 3, 5-トリヒドロキシイソシアヌル酸) に無水酢酸を反応させたり、塩基の存在下でアセチルハライドを反応させることにより得ることができる。

式 (I) で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物は、反応において、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。前記環状アシルウレア系化合物は反応系内で生成させてもよい。また、式 (I) で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物と、イミド系化合物などとを併用することもできる。イミド系化合物としては、例えば、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド、N-ヒドロキシ-2, 3-ナフタレンジカルボン酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミド、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ジヒドロキシ-2, 3; 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどの N-ヒドロキシ環状イミド化合物 (例えば、特開平 9-327626 号公報に記載の化合物) ; 該 N-ヒドロキシ環状イミド化合物のヒドロキシル基がアシル基 (例えば、アセチル基など) 等の保護基 (例えば、前記

Rにおけるヒドロキシル基の保護基として例示したもの)で保護された化合物などのN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物が挙げられる。

前記環状アシルウレア系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応成分(基質)1モルに対して0.0000001~1モル、好ましくは0.000001~0.5モル、さらに好ましくは0.00001~0.4モル程度であり、0.0001~0.35モル程度である場合が多い。

#### [助触媒]

本発明では、前記環状アシルウレア系化合物とともに助触媒を用いることもできる。助触媒として金属化合物が挙げられる。前記触媒と金属化合物とを併用することにより反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されないが、周期表1~15族の金属元素を用いる場合が多い。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3~12族元素)が含まれる。なかでも、周期表5~11族元素、特に5族~9族元素が好ましく、とりわけZr、V、Mo、Mn、Coなどが好ましい。また、遷移金属元素と周期表1族又は2族元素との併用により活性が向上する場合がある。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば0~6価程度である。

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、イソポリ酸の塩、ヘテロポリ酸の塩などの無機化合物;有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙

げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、アルコキシ（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、アシル（アセチル、プロピオニルなど）、アルコキシカルボニル（メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど）、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O（アコ）、ホスフィン（トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど）のリン化合物、NH<sub>3</sub>（アンミン）、NO、NO<sub>2</sub>（ニトロ）、NO<sub>3</sub>（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、ナトリウム化合物の例としては、ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機化合物（金属単体を含む）；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウムなどの有機化合物が挙げられる。また、ジルコニウム化合物の例としては、オキシ酢酸ジルコニウムなどが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト化合物、バナジウム化合物、ナトリウム化合物又はジルコニウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、コバルト化合物とマンガン化合物、及び場合によりジルコニウム化合物を組み合わせると反応速度が著しく向上することが多い。また、価数の異なる複数の金属化合物（例えば、2価の金属化合物と3価の金属化合物）を組み合わせるのも好ましい。

さらに、式 (I) において R がヒドロキシル基の保護基である触媒を用いた場合には、金属化合物としてコバルト化合物などの遷移金属元素化合物と周期表 1 族元素又は 2 族元素化合物とを組み合わせると、非酸性溶媒や非プロトン性溶媒中での反応においても、高い触媒活性が得られるとともに、基質と触媒との反応を抑制することができる。

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記環状アシルウレア系化合物 1 モルに対して、0.0001～10 モル、好ましくは 0.005～3 モル程度である。また、金属化合物の使用量は、反応成分 (基質) 1 モルに対して、例えば 0.00001 モル%～10 モル%、好ましくは 0.1 モル%～5 モル%程度である。

本発明では、また、助触媒として、少なくとも 1 つの有機基が結合した周期表 15 族又は 16 族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩を用いることもできる。助触媒として前記有機塩を用いることにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

前記有機塩において、周期表 15 族元素には、N、P、As、Sb、Bi が含まれる。周期表 16 族元素には、O、S、Se、Te などが含まれる。好ましい元素としては、N、P、As、Sb、S が挙げられ、特に、N、P、S などが好ましい。

前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数 1～30 程度 (好ましくは炭素数 1～20 程度) の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基) ; シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数 3～8 程度の脂環式炭化水素基 ; フェニル、ナフチルなどの炭素数 6～14 程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基 (例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など) 、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アル

キル基（例えば、メチル、エチル基などのC<sub>1</sub> - 4 アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数1～30程度のアリール基、炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフチル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

前記有機塩の代表的な例として、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機スルホニウム塩などの有機オニウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウムクロリド、及び対応する第4級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に4つの炭化水素基が結合した第4級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第4級アンモニウム塩などが挙げられる。また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第4級ホスホニウムクロリド、及び対応する第4級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に4つの炭化水素基が結合した第4級ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、トリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に3つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

また、前記有機塩には、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、C<sub>6</sub> - 18 アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、p - トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩

(例えば、 $C_6-18$  アルキル-アリールスルホン酸塩) ; スルホン酸型イオン交換樹脂 (イオン交換体) ; ホスホン酸型イオン交換樹脂 (イオン交換体) など含まれる。

前記有機塩の使用量は、例えば、前記環状アシルウレア系化合物 1 モルに対して、0.001~0.1 モル程度、好ましくは 0.005~0.08 モル程度である。

本発明では、また、助触媒として、強酸 (例えば、 $pK_a 2 (25^\circ C)$  以下の化合物) を使用することもできる。好ましい強酸には、例えば、ハロゲン化水素、ハロゲン化水素酸、硫酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。強酸の使用量は、前記環状アシルウレア系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001~3 モル程度である。

本発明では、さらに、助触媒として、電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物を用いることもできる。電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の代表的な例として、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニル (メチル) ケトン、ペンタフルオロフェニル (トリフルオロメチル) ケトン、安息香酸などが挙げられる。この化合物の使用量は、反応成分 (基質) 1 モルに対して、例えば 0.0001~3 モル程度である。

また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤 (ラジカル重合開始剤を含む) やラジカル反応促進剤を存在させてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン (塩素、臭素など)、過酸 (過酢酸、 $m$ -クロロ過安息香酸など)、過酸化物 (過酸化水素; ジベンゾイルペルオキシド、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド (TBHP)、クメンヒドロペルオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物等)、硝酸又は亜硝酸若しくはそれらの塩、二酸化窒素、ベンズアルデヒド等のアルデヒド、メチルエチルケトンやシクロヘキサノン等のケトン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 及びアゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物等などが挙げられる。これらの成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。前記成分の使用量は、前記環状アシルウレア系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001~3 モル程度である。

本発明では、また、系内に酸無水物を存在させてもよい。酸無水物としては、無

水酢酸や無水プロピオン酸などの脂肪族モノカルボン酸無水物；無水安息香酸などの芳香族モノカルボン酸無水物；無水コハク酸、無水マレイン酸などの脂肪族多価カルボン酸無水物；テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの多環式多価カルボン酸無水物；無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸などの芳香族多価カルボン酸無水物などが挙げられる。これらの成分を存在させると、脱水作用等により高い触媒活性が得られる場合がある。酸無水物の使用量は反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.01モル～溶媒量である。

本発明の触媒は、例えばラジカル反応触媒として有用である。本発明の触媒は、N-ヒドロキシフタルイミドなどのN-ヒドロキシ環状イミド化合物が触媒作用を示す反応に対して同種の触媒作用を示すのに加え、前記N-ヒドロキシ環状イミド化合物と比較して、(i)少量で高い触媒活性を示す、(ii)触媒活性が長時間維持されるという特徴を有する。従って、本発明の触媒は、前記N-ヒドロキシ環状イミド化合物が触媒作用を示すすべての反応に適用でき、且つ前記N-ヒドロキシ環状イミド化合物を触媒として用いた場合よりも大きな利益が得られる。

本発明の触媒が触媒作用を示す反応の具体的な例として、前記N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒に関する以下の文献に記載の反応が挙げられる。特開平8-38909号公報、特開平9-327626号公報、特開平10-286467号公報、特開平10-316610号公報、特開平10-309469号公報、特開平10-316625号公報、特開平11-239730号公報、特開平10-310543号公報、特開平11-49764号公報、特開平11-106377号公報、特開平11-226416号公報、特開平11-228484号公報、特開平11-228481号公報、特開平11-315036号公報、特開平11-300212号公報、特開平11-335304号公報、特開2000-212116号公報、特開2000-219650号公報、特開2000-219652号公報、特開2000-256304号公報、WO99/50204、WO00/35835、WO00/46145、WO00/61665、特願平11-136339号、特願平11-254977号、特願平11-372177号、特願2000-648号、特願2000-58054号、特願200



0-67682号、特願2000-67679号、特願2000-67680号、特願2000-157356号、特願2000-176494号、特願2000-179185号、特願2000-209205号、特願2000-345822号、特願2000-345823号、特願2000-345824号。

より具体的には、本発明の触媒の存在下、例えば、(A) ラジカルを生成可能な化合物と (B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させることにより、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることができる。

[ラジカルを生成可能な化合物 (A)]

ラジカルを生成可能な化合物 (A) としては、安定なラジカルを生成しうる化合物であれば特に限定されないが、その代表的な例として、(A1) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A2) 炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A3) メチン炭素原子を有する化合物、(A4) 不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物、(A5) 非芳香族性環状炭化水素、(A6) 共役化合物、(A7) アミン類、(A8) 芳香族化合物、(A9) 直鎖状アルカン、及び (A10) オレフィン類などが挙げられる。

これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

ラジカルを生成可能な化合物 (A) は、本反応においてラジカル供与性化合物として機能する。

ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物 (A1) としては、(A1-1) 第1級若しくは第2級アルコール又は第1級若しくは第2級チオール、(A1-2) 酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテル又は硫黄原子の隣接位に炭素-水素結合を有するスルフィド、(A1-3) 酸素

原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタール（ヘミアセタールも含む）又は硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するチオアセタール（チオヘミアセタールも含む）などが例示できる。

前記（A1-1）における第1級若しくは第2級アルコールには、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。

代表的な第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1～30（好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

代表的な第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3～30（好ましくは3～20、さらに好ましくは3～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；1-シクロペンチルエタノール、1-シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素（シクロアルキル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-アダマンタノール、橋頭位にヒドロキシル基を1～4個有する2-アダマンタノール、アダマンタン環にオキシ基を

有する2-アダマンタノールなどの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール（橋かけ環式第2級アルコールを含む）；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール；1-（2-ピリジル）エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが含まれる。

さらに、代表的なアルコールには、1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -エチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -イソプロピル-1-アダマンタンメタノール、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、3-カルボキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロインデンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、8a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロフルオレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロアントラセンメタノール、 $\alpha$ -メチル-8a-パーヒドロフェナントレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2a-パーヒドロアセナフテンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロフェナレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-ノルボルナンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-ノルボルネン-1-メタノールなどの橋かけ環炭化水素基を有するアルコール（ヒドロキシル基が結合している炭素原子に橋かけ環炭化水素基が結合している化合物など）も含まれる。

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C<sub>1</sub>-4アルキル基、C<sub>6</sub>-14アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、C<sub>3</sub>-15シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3～15員程度の脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）、及び前記橋かけ環炭化水素基を有するアル

コールが含まれる。

前記 (A 1 - 1) における第 1 級若しくは第 2 級チオールとしては、前記第 1 級若しくは第 2 級アルコールに対応するチオールが挙げられる。

前記 (A 1 - 2) における酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテル類；ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、クロマン、イソクロマンなどの環状エーテル類（芳香環又は非芳香環が縮合していてもよい）などが挙げられる。

前記 (A 1 - 2) における硫黄原子の隣接位に炭素-水素結合を有するスルフィドとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテルに対応するスルフィドが挙げられる。

前記 (A 1 - 3) における酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタールとしては、例えば、アルデヒドとアルコールや酸無水物などから誘導されるアセタールが挙げられ、該アセタールには環状アセタール及び非環状アセタールが含まれる。前記アルデヒドとして、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、デカナールなどの脂肪族アルデヒド；シクロペンタンカルバルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒドなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。また、前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ベンジルアルコールなどの一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブromo-1, 3-プロパンジオールなどの二価アルコールなどが挙げられる。代表的なアセタールとして、1, 3-ジオキソラン、2-メチルー1, 3-ジオキソラン、2-エチルー1, 3-ジオキソランなどの1, 3-ジオキソラン化合

物；2-メチル-1, 3-ジオキサンなどの1, 3-ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物などが例示される。

前記(A 1-3)における硫黄原子の隣接位に炭素-水素結合を有するチオアセタールとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタールに対応するチオアセタールが挙げられる。

前記炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物(A 2)としては、(A 2-1)カルボニル基含有化合物、(A 2-2)チオカルボニル基含有化合物、(A 2-3)イミン類などが挙げられる。カルボニル基含有化合物(A 2-1)には、ケトン及びアルデヒドが含まれ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルs-ブチルケトン、メチルト-ブチルケトン、3-ペンタノン、メチルデシルケトン、エチルイソプロピルケトン、イソプロピルブチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、アセトフェノン、メチル(2-メチルフェニル)ケトン、メチル(2-ピリジル)ケトン、シクロヘキシルフェニルケトンなどの鎖状ケトン類；シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シクロドデカノン、シクロペンタデカノン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロオクタンジオン、2, 2-ビス(4-オキソシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-オキソシクロヘキシル)メタン、4-(4-オキソシクロヘキシル)シクロヘキサノン、2-アダマンタノンなどの環状ケトン類；ビアセチル(2, 3-ブタンジオン)、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、ビベンゾイル(ベンジル)、アセチルベンゾイル、シクロペンタン-1, 2-ジオン、シクロヘキサン-1, 2-ジオンなどの1, 2-ジカルボニル化合物( $\alpha$ -ジケトン類など)；アセトイン、ベンゾインなどの $\alpha$ -ケトアルコール類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ヘキサナール、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキシルアルデヒド、シトラール、

シトロネラルなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；フルフラール、ニコチンアルデヒドなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

チオカルボニル基含有化合物（A 2-2）としては、前記カルボニル基含有化合物（A 2-1）に対応するチオカルボニル基含有化合物が挙げられる。

イミン類（A 2-3）には、前記カルボニル基含有化合物（A 2-1）と、アンモニア又はアミン類（例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンなどのアミン；ヒドロキシルアミン、O-メチルヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン類；ヒドラジン、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジンなどのヒドラジン類など）とから誘導されるイミン類（オキシムやヒドラゾンも含む）が含まれる。

前記メチン炭素原子を有する化合物（A 3）には、（A 3-1）環の構成単位としてメチン基（すなわち、メチン炭素-水素結合）を含む環状化合物、（A 3-2）メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

環状化合物（A 3-1）には、（A 3-1 a）少なくとも1つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、（A 3-1 b）環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（脂環式炭化水素など）などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、2つの環が2個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

橋かけ環式化合物（A 3-1 a）としては、例えば、デカリン、ビシクロ〔2. 2. 0〕ヘキサン、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、ビシクロ〔3. 2. 1〕オクタン、ビシクロ〔4. 3. 2〕ウンデカン、ビシクロ〔3. 3. 3〕ウンデカン、ツジョン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクレン、トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>3, 8</sup>〕デカン、トリシクロ〔4. 2. 1. 1<sup>2, 5</sup>〕デカン、エキソトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>〕デカン、エンドトリシク

ロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>, 6] デカン、トリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>2</sup>, 5] ウンデカン、トリシクロ [4. 2. 2. 1<sup>2</sup>, 5] ウンデカン、エンドトリシクロ [5. 2. 2. 0<sup>2</sup>, 6] ウンデカン、アダマンタン、1-アダマンタノール、1-クロロアダマンタン、1-メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メトキシアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1-メトキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロアダマンタン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2</sup>, 5. 1<sup>7</sup>, 1<sup>0</sup>] ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの2～4環式の橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの橋かけ環式化合物は、橋頭位（2環が2個の原子を共有している場合には接合部位に相当）にメチン炭素原子を有する。

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）としては、1-メチルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネン、メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数1～20（好ましくは1～10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3～15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する。

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、3-メチルオクタンなどの炭素数4～20（好ましくは、4～10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

前記不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A4）としては、（A4-1）芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物、（A4-2）不飽和結合（例えば、炭素-炭素不飽和結合、炭素-酸素二重結合など）の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非

芳香族性化合物などが挙げられる。

前記芳香族性化合物（A 4-1）において、芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。芳香族炭化水素環には、ベンゼン環、縮合炭素環（例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどの2～10個の4～7員炭素環が縮合した縮合炭素環など）などが含まれる。芳香族性複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピランなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフエンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの6員環、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

なお、芳香族性環の隣接位のメチレン基は、前記芳香族性環に縮合した非芳香族性環を構成するメチレン基であってもよい。また、前記（A 4-1）において、芳香族性環と隣接する位置にメチル基とメチレン基の両方の基が存在していてもよい。

芳香族性環の隣接位にメチル基を有する芳香族化合物としては、例えば、芳香環に1～6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、4-クロロトルエン、キシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-イソプロピル-4-メチルベンゼン、1-*t*-ブチル-4-メチルベンゼン（4-*t*-ブチルトルエン）、1-メトキシ-4-メチルベンゼン、メシチレン、プソイドクメン、デュレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、トルイル酸、トリメチル安息香酸、ジメチル安息香酸、酢酸

ー

トリル、酢酸

m

ートリル、



p-トルニトリル、2-ニトロトルエン、4-ニトロトルエンなど）、複素環に1～6個程度のメチル基が置換した複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、3-メチルチオフェン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、4-メチルインドール、2-メチルキノリン、3-メチルキノリンなど）などが例示できる。

芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する芳香族化合物としては、例えば、炭素数2以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族炭化水素類（例えば、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、ジフェニルメタンなど）、炭素数2以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族性複素環化合物（例えば、2-エチルフラン、3-プロピルチオフェン、4-エチルピリジン、4-ブチルキノリンなど）、芳香族性環に非芳香族性環が縮合した化合物であって、該非芳香族性環のうち芳香族性環に隣接する部位にメチレン基を有する化合物（ジヒドロナフタレン、インデン、インダン、テトラリン、フルオレン、アセナフテン、フェナレン、インダノン、キサントエン等）などが例示できる。

不飽和結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物（A 4-2）には、例えば、（A 4-2 a）いわゆるアリル位にメチル基又はメチレン基を有する鎖状不飽和炭化水素類、（A 4-2 b）カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が例示できる。

前記鎖状不飽和炭化水素類（A 4-2 a）としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、1-オクテン、3-オクテン、ウンデカトリエンなどの炭素数3～20程度の鎖状不飽和炭化水素類が例示できる。前記化合物（A 4-2 b）には、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロヘキサノンなどの環状ケトン類）、カルボン酸又はその誘導体（例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、フェニル酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、及びこれらのエステルなど）などが含まれる。

前記非芳香族性環状炭化水素 (A 5) には、(A 5-1) シクロアルカン類及び (A 5-2) シクロアルケン類が含まれる。

シクロアルカン類 (A 5-1) としては、3～30員のシクロアルカン環を有する化合物、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロテトラデカン、シクロヘキサデカン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタン、及びこれらの誘導体などが例示できる。好ましいシクロアルカン環には、5～30員、特に5～20員のシクロアルカン環が含まれる。シクロアルケン類 (A 5-2) には、3～30員のシクロアルケン環を有する化合物、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、イソホロン、シクロヘプテン、シクロドデカエンなどのほか、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン類、シクロオクタトリエンなどのシクロアルカトリエン類、及びこれらの誘導体などが含まれる。好ましいシクロアルケン類には、3～20員環、特に3～12員環を有する化合物が含まれる。

前記共役化合物 (A 6) には、共役ジエン類 (A 6-1)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル (A 6-2)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (例えば、エステル、アミド、酸無水物等) (A 6-3) などが挙げられる。

共役ジエン類 (A 6-1) としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエンなどが挙げられる。なお、共役ジエン類 (A 6-1) には、二重結合と三重結合とが共役している化合物、例えば、ビニルアセチレンなども含めるものとする。

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル (A 6-2) としては、例えば、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (A 6-3) としては、(メタ) アクリル酸; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチルなどの(メタ) アクリル酸エステル; (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドなど (メタ) ア

クリルアミド誘導体などが挙げられる。

前記アミン類（A 7）としては、第1級または第2級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ベンジルアミン、トリイジンなどの芳香族アミン；ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、インドリンなどの環状アミン（芳香族性又は非芳香族性環が縮合していてもよい）等が例示される。

前記芳香族炭化水素（A 8）としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、ナфтаセン、アセアンスリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタセン、コロネン、ピランスレン、オバレンなどの、少なくともベンゼン環を1つ有する芳香族化合物、好ましくは少なくともベンゼン環が複数個（例えば、2～10個）縮合している縮合多環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの芳香族炭化水素は、1又は2以上の置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族炭化水素の具体例として、例えば、2-クロロナフタレン、2-メトキシナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、2-メチルアントラセン、2-*t*-ブチルアントラセン、2-カルボキシアントラセン、2-エトキシカルボニルアントラセン、2-シアノアントラセン、2-ニトロアントラセン、2-メチルペントレンなどが挙げられる。また、前記ベンゼン環には、非芳香族性炭素環、芳香族性複素環、又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

前記直鎖状アルカン（A 9）としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等の炭素数1～30程度（好ましくは炭素数1～20程度）の直鎖状アルカンが挙げられる。

前記オレフィン類（A 10）としては、置換基（例えば、ヒドロキシル基、アシルオキシ基等の前記例示の置換基など）を有していてもよい $\alpha$ -オレフィン及び内部オレフィンの何れであつてもよく、ジエンなどの炭素-炭素二重結合を複数個有するオレフィン類も含まれる。例えば、オレフィン類（A 10）として、エ

チレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、3-ヘキセン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1-アセトキシ-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-ビニルピリジン、3-ビニルチオフェンなどの鎖状オレフィン類；シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘプタジエン、シクロデカジエン、シクロドデカジエン、リモネン、1-p-メンテン、3-p-メンテン、カルベオール、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、ビスクロ[3. 2. 1]オクタ-2-エン、 $\alpha$ -ピネン、2-ボルネンなどの環状オレフィン類などが挙げられる。

上記のラジカルを生成可能な化合物は単独で用いてもよく、同種又は異種のものを2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの化合物を2種以上、特に異種の化合物を2種以上併用すると、例えば酸素などの酸素原子含有ガスと反応させる場合などには、一方の基質が他方の基質の共反応剤（共酸化剤など）として機能し、反応速度が著しく向上することがある。

#### [ラジカル捕捉性化合物 (B)]

ラジカル捕捉性化合物 (B) としては、ラジカルと反応して安定な化合物を生成しうるものであればよく、その代表的な化合物として、(B 1) 不飽和化合物、(B 2) メチン炭素原子を有する化合物、(B 3) ヘテロ原子含有化合物、及び (B 4) 酸素原子含有反応剤（酸素原子含有ガス等）などが挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、

オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

不飽和化合物（B 1）には、不飽和結合を有する広範囲の化合物が含まれる。このような化合物として、例えば、（B 1－1）炭素－炭素不飽和結合の隣接位に電子吸引基を有する不飽和化合物〔活性オレフィン（電子不足オレフィン）などの活性不飽和化合物〕、（B 1－2）炭素－炭素三重結合を有する化合物、（B 1－3）芳香族性環を有する化合物、（B 1－4）ケテン類、（B 1－5）イソシアネート又はチオシアネート化合物、（B 1－6）非活性オレフィンなどが例示できる。

前記活性不飽和化合物（B 1－1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸フェニル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、3－メチルー2－ブテン酸メチル、3－メチルー2－ブテン酸エチル、2－ペンテン酸メチル、2－ペンテン酸エチル、2－オクテン酸メチル、2－オクテン酸エチル、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、4，4，4－トリフルオロ－2－ブタン酸メチル、4，4，4－トリフルオロ－2－ブタン酸エチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、3－シアノアクリル酸メチル、3－シアノアクリル酸エチルなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和エステル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチルー1－プロペニルケトンなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和ケトン類；プロペナール、クロトンアルデヒドなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和アルデヒド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和ニトリル類；

（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリルアミドなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸アミド類；N－（2－プロペニリデン）メチルアミン、N－（2－ブテニリデン）メチルアミンなどの $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和イミン類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ －メチルスチレン、 $\beta$ －メチルスチレンなどのスチレン誘導体等の炭素－炭素不飽和結合の隣接位にアリール基

が結合している化合物；ブタジエン、イソブレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエン、ビニルアセチレン、シクロペンタジエン誘導体などの共役ジエン類（二重結合と三重結合とが共役している化合物も含む）等が挙げられる。前記炭素-炭素三重結合を有する化合物（B 1-2）としては、メチルアセチレン、1-ブチンなどが挙げられる。芳香族性環を有する化合物（B 1-3）には、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族性炭素環を有する化合物；ピロール環、フラン環、チオフェン環などの芳香族性複素環を有する化合物などが含まれる。ケテン類（B 1-4）には、ケテン、2-メチルケテンなどが含まれる。イソシアネート又はチオシアネート化合物（B 1-5）には、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、フェニルチオシアネートなどが含まれる。

非活性オレフィン（B 1-6）としては、 $\alpha$ -オレフィン及び内部オレフィンの何れであってもよく、また、ジエンなど炭素-炭素二重結合を複数個有するオレフィンも含まれる。非活性オレフィン（B 1-6）の代表的な例として、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン等の鎖状オレフィン類（アルケン類）；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセンなどの環状オレフィン類（シクロアルケン類）などが挙げられる。

メチン炭素原子を有する化合物（B 2）としては、前記（A 3）として例示した化合物などが挙げられる。反応においては、化合物（A 3）及び化合物（B 2）として同一の化合物を用いてもよい。

ヘテロ原子含有化合物（B 3）には、（B 3-1）イオウ原子を有する化合物、（B 3-2）窒素原子を有する化合物、（B 3-3）リン原子を有する化合物、（B 3-4）酸素原子を有する化合物などが含まれる。イオウ原子を有する化合物（B 3-1）としては、例えば、スルフィド類、チオール類などが挙げられる。窒素原子を有する化合物（B 3-2）としては、例えば、アミン類などが挙げ

られる。リン原子を有する化合物 (B 3-3) としては、例えば、ホスファイト類などが挙げられる。また、酸素原子を有する化合物 (B 3-4) としては、例えば、N-オキシド類などが挙げられる。

酸素原子含有反応剤 (B 4) には、酸素原子含有ガス、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩 (以下、硝酸類と称する場合がある) などが含まれる。前記酸素原子含有ガスには、沸点 (又は昇華点) が  $45^{\circ}\text{C}$  以下のものが含まれ、その代表的な例として、例えば、(B 4-1) 酸素、(B 4-2) 一酸化炭素、(B 4-3) 窒素酸化物、(B 4-4) 硫黄酸化物などが挙げられる。の酸素原子含有反応剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

酸素 (B 4-1) は、分子状酸素、活性酸素の何れであってもよい。分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。酸素として分子状酸素を用いる場合が多い。

一酸化炭素 (B 4-2) としては、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、不活性ガスで希釈したものをを用いてもよい。一酸化炭素と酸素とを併用すると、前記化合物 (A) との反応により高い収率でカルボン酸を得ることができる。

窒素酸化物 (B 4-3) には、 $\text{N}_x\text{O}_y$  (式中、 $x$  は1又は2、 $y$  は1~6の整数を示す) で表される化合物が含まれる。この化合物において、 $x$  が1である場合、 $y$  は通常1~3の整数であり、 $x$  が2である場合、 $y$  は通常1~6の整数である。

窒素酸化物の代表的な例として、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_6$  などが挙げられる。これらの窒素酸化物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。窒素酸化物は純粋なものであってもよく、窒素酸化物を主成分として含む混合物であってもよい。窒素酸化物を主成分として含む混合物として、例えば、硝酸酸化プロセスの排ガスなどを利用できる。

好ましい窒素酸化物には、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  などが含まれる。 $\text{N}_2\text{O}_3$  は酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 及び/又は一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、冷却した反応器内に一酸化窒素 (又は酸化二窒素) と酸素とを導入して、青色の液体  $\text{N}_2\text{O}_3$  を生成させることに

より調製できる。したがって、 $N_2O_3$ を予め生成させることなく、酸化二窒素( $N_2O$ )及び／又は一酸化窒素( $NO$ )と酸素とを反応系に導入することにより本発明の反応を行ってもよい。窒素酸化物は酸素とともに用いることができる。例えば、 $NO_2$ と酸素とを併用することにより、生成物(例えばニトロ化合物)の収率をより向上させることができる。

硫黄酸化物(B 4-4)には、 $S_pO_q$ (式中、 $p$ は1又は2、 $q$ は1~7の整数を示す)で表される化合物が含まれる。この化合物において、 $p$ が1である場合、 $q$ は通常1~4の整数であり、 $p$ が2である場合、 $q$ は通常3又は7である。

硫黄酸化物の代表的な例として、例えば、 $SO$ 、 $S_2O_3$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3$ 、 $S_2O_7$ 、 $SO_4$ などが挙げられる。これらの硫黄酸化物は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。なお、三酸化硫黄として三酸化硫黄を含む発煙硫酸を用いてもよい。

好ましい硫黄酸化物には、二酸化硫黄( $SO_2$ )及び三酸化硫黄( $SO_3$ )から選択された少なくとも1種を主成分として含む硫黄酸化物が含まれる。硫黄酸化物は酸素とともに用いることもできる。例えば、二酸化硫黄( $SO_2$ )と酸素とを併用すると、前記化合物(A)との反応により高い収率で対応するスルホン酸を得ることができる。

硝酸や亜硝酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩；銀塩、アルミニウム塩、亜鉛塩などのその他の金属塩などが挙げられる。好ましい塩には、硝酸又は亜硝酸のアルカリ金属塩等が含まれる。

硝酸類は、そのまま反応系に供給してもよいが、水溶液などの溶液の形態で反応系に供給することができる。また、これらは反応系中で生成させて反応に用いることもできる。

ラジカルを生成可能な化合物(A)とラジカル捕捉性化合物(B)との反応は、溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、



ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；水；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒として、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、化合物（A）を化合物（B）に対して過剰（例えば、2～50モル倍程度）に用いてもよく、逆に、化合物（B）を化合物（A）に対して過剰に用いてもよい。

本発明の方法は温和な条件において円滑に反応が進行するという特徴を有する。反応温度は、前記化合物（A）及び化合物（B）の種類や目的生成物の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは20～250℃、さらに好ましくは20～200℃程度である。反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、0.1～10MPa（例えば、0.15～8MPa、特に1～8MPa）程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、10分～48時間程度の範囲から適宜に選択できる。反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。前記環状アシルウレア系化合物触媒を系内に逐次的に添加すると、より高い転化率や選択率で目的化合物を得ることができる場合が多い。

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

本発明の方法によれば、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）の組み合わせに応じて付加又は置換反応生成物〔炭素－炭素結合生成物（カップリング反応生成物等）、酸化生成物、カルボキシル化生成物、ニトロ

化生成物、スルホン化生成物など] 又はこれらの誘導体が生成する。

例えば、前記化合物 (A) として、ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物 (A 1) を用いる場合には、該ヘテロ原子の隣接位が、不飽和化合物 (B 1) の不飽和結合を形成する原子 (例えば、炭素原子)、メチン炭素原子を有する化合物 (B 2) の該メチン炭素原子、又はヘテロ原子含有化合物 (B 3) の該ヘテロ原子に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

また、前記化合物 (A) として、炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物 (例えばカルボニル基含有化合物) (A 2) を用いる場合には、炭素－ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子 (例えばカルボニル炭素原子) とこの炭素原子に隣接する原子との間の結合が切断され、該炭素－ヘテロ原子二重結合を含む原子団 (例えばアシル基) が、前記化合物 (B 1)、(B 2) 又は (B 3) の上記部位に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

さらに、ラジカルを生成可能な化合物 (A) として、メチン炭素原子を有する化合物 (A 3) を用いる場合には、該メチン炭素原子が、前記化合物 (B 1)、(B 2) 又は (B 3) の上記部位に結合して対応する付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体が生成する。

通常、ラジカル捕捉性化合物 (B) として、不飽和化合物 (B 1) を用いる場合には付加反応生成物が、メチン炭素原子を有する化合物 (B 2) を用いる場合には置換反応生成物 (例えば、カップリング生成物) が生成する。

また、ラジカル捕捉性化合物 (B) として酸素原子含有反応剤 (B 4) を用いて、ラジカルを生成可能な化合物 (A) と反応させると、酸素原子含有反応剤の種類に応じた酸素原子含有基 (例えば、ヒドロキシル基、オキシ基、カルボキシル基、ニトロ基、硫黄酸基など) を含む有機化合物が生成する。

さらに、本発明の方法では、ラジカルを生成可能な化合物 (A) やラジカル捕捉性化合物 (B) を2種以上用いることにより、置換又は付加反応が逐次的に起こり、複雑な有機化合物をワンステップで得ることが可能である。例えば、ラジカル捕捉性化合物 (B) として不飽和化合物 (B 1) と酸素 (B 4-1) とを用いて前記化合物 (A) と反応させると、不飽和結合を形成する2つの炭素原子のう

ち、一方の炭素原子に、前記のように化合物（A）に由来する基が結合するとともに、他方の炭素原子に酸素由来のヒドロキシル基が導入され得る。

本発明の方法において、反応機構の詳細は必ずしも明らかではないが、反応の過程で、酸化活性種〔例えば、N-オキシラジカル（ $>NO\cdot$ ）〕が生成し、これが前記化合物（A）から水素を引き抜いて、例えば化合物（A 1）ではヘテロ原子の隣接位の炭素原子に、化合物（A 2）では炭素-ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子に、化合物（A 3）ではメチン炭素原子に、化合物（A 4）では不飽和結合の隣接位の炭素原子に、それぞれラジカルを生成させ、このようにして生成したラジカルが前記化合物（B）と反応して、対応する置換又は付加反応生成物が生成するものと推測される。

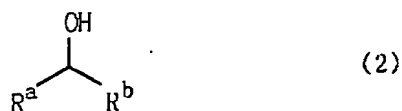
また、上記反応で生成した付加又は置換反応生成物は、その構造や反応条件により、反応系内において、さらに脱水反応、環化反応、脱炭酸反応、転位反応、異性化反応などが進行して対応する誘導体が生成しうる。

なお、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応は、いわゆる重合禁止剤（ヒドロキノンなど）ができるだけ少ない条件下で行うのが好ましい。例えば、反応系内における重合禁止剤の量は、好ましくは1000 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下である。上記重合禁止剤の量が1000 ppmを超えると反応速度が低下しやすく、前記環状アシルウレア系化合物や助触媒の量を多量に使用する必要性が生じる場合がある。逆に、反応系内における重合禁止剤の量が少ない場合には、反応速度が速くなり収率が向上するとともに、反応成績の再現性が高く、目的化合物を安定して製造できるという利点がある。従って、重合禁止剤が添加されて販売されている（B 1）不飽和化合物などは、蒸留などにより重合禁止剤を除去した後、反応に供するのが好ましい。このことは、化合物（A）と化合物（B）とを前記環状アシルウレア系化合物の存在下で反応させる何れの反応についても当てはまる。

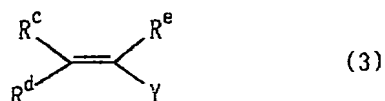
本発明では、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）とを適当に組み合わせて反応させることにより、下記に示すような種々の有機化合物を得ることができる。

#### 1. 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造

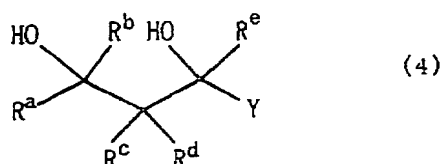
その第1の例を説明すると、前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式  
(2)



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)  
で表されるアルコールと、(B11) 下記式(3)



(式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $\text{Y}$ は電子吸引性基を示す。 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{Y}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)  
で表される活性オレフィン及び(B41) 酸素とを反応させることにより、下記式(4)



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)  
で表される1, 3-ジヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、WO  
00/35835記載の方法(N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法)  
に準じて行うことができる。

#### [アルコール]

前記式(2)中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ における有機基としては、本反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)であればよく、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1~20程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基(アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基)などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数3~20(好

ましくは炭素数3～15)程度の単環の脂環式炭化水素基(シクロアルキル基、シクロアルケニル基等);橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、種々の置換基を有していてもよい。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基を有していてもよい。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロドデカン、デカリン、アダマンタン環などの3～20員(好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環)などが挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよく、また他の環(非芳香族性環又は芳香族性環)が縮合していてもよい。

好ましいR<sup>a</sup>には、水素原子、C<sub>1</sub>～4アルキル基、C<sub>6</sub>～14アリール基などが含まれる。好ましいR<sup>b</sup>には、水素原子、C<sub>1</sub>～10脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基などが含まれる。また、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3～15員(特に5～8員)程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

前記式(2)で表されるアルコールとしては、前記(A1-1)における第1級若しくは第2級アルコールとして例示したアルコールなどが挙げられる。

好ましいアルコールには、第2級アルコール(例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール;1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基(例えば、C<sub>1</sub>～4アルキル基、C<sub>6</sub>～14アリール基など)と非芳香族性炭素環式基(例えば、C<sub>3</sub>～15シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など)とが結合している第2級アルコール;シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3～15員程度の脂環式第2級アルコール;1-フェニルエタノール

ルなどの芳香族第2級アルコール)、及び前記R<sup>b</sup>が橋かけ環炭化水素基であるアルコールが含まれる。

[活性オレフィン]

前記式(3)で表される活性オレフィンにおいて、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>における有機基としては、本反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)であればよく、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基(N-置換又は無置換アミド基)、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基(スルホン酸基、スルフィニル酸基)、硫黄酸エステル基(スルホン酸エステル基、スルフィニル酸エステル基)、アシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、N-置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。前記複素環式基としては、前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>における複素環式基として例示した基などが挙げられ、これらの複素環式基は置換基を有していてもよい。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、インプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1</sub>-6アルコキシカルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが含まれ、アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

置換カルバモイル基には、例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸C<sub>1</sub>-4アルキルエステル基などが含ま

れる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル基などのスルフィン酸C<sub>1</sub> - 4 アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、C<sub>2</sub> - 7 脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数1～6程度のアルコキシ基などが挙げられる。N-置換アミノ基には、例えば、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

好ましいR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>には、水素原子、炭化水素基〔例えば、C<sub>1</sub> - 6 脂肪族炭化水素基（特にC<sub>1</sub> - 4 脂肪族炭化水素基など）、C<sub>6</sub> - 14 アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などのC<sub>1</sub> - 6 ハロアルキル基、特にC<sub>1</sub> - 4 ハロアルキル基）など〕、複素環式基、置換オキシカルボニル基（例えば、C<sub>1</sub> - 6 アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>として特に好ましい基は、水素原子、C<sub>1</sub> - 6 脂肪族炭化水素基（特にC<sub>1</sub> - 4 脂肪族炭化水素基など）、C<sub>6</sub> - 14 アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などのC<sub>1</sub> - 6 ハロアルキル基、特にC<sub>1</sub> - 4 ハロアルキル基）など〕、置換オキシカルボニル基（例えば、C<sub>1</sub> - 6 アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、シアノ基などである。また、特に好ましいR<sup>e</sup>には、水素原子、C<sub>1</sub> - 6 脂肪族炭化水素基（特にC<sub>1</sub> - 4 脂肪族炭化水素基など）などが挙げられる。

R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>（R<sup>c</sup>とR<sup>d</sup>、R<sup>c</sup>とR<sup>e</sup>、R<sup>d</sup>とR<sup>e</sup>、又はR<sup>c</sup>とR<sup>d</sup>とR<sup>e</sup>）が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、

シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環等）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

電子吸引基Yとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基；シアノ基；カルボキシル基；カルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル基などの置換又は無置換カルバモイル基； $-CH=N-R$ （Rは、アルキル基など）；フェニル、ナフチル基などのアリール基；ビニル、1-プロペニル、エチニル基などの1-アルケニル基又は1-アルキニル基などが挙げられる。

$R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ の少なくとも1つとYとが互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成してもよい環には、例えば、シクロペンタジエン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などが挙げられる。

式（3）で表される活性オレフィンの代表的な例としては、前記活性不飽和化合物（B1-1）として例示した化合物などが挙げられる。

#### 〔反応〕

式（2）で表されるアルコールと式（3）で表される活性オレフィン及び酸素との反応は、前記化合物（A）と化合物（B）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

この反応では、系内で生成した式（2）で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式（3）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する2つの炭素原子のうち基Yの $\beta$ 位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により $\alpha$ 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（4）で表される1, 3-ジヒドロキシ化合物が生成するものと推測される。

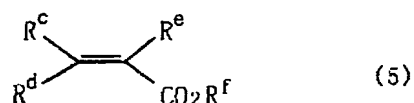
なお、反応で生成した前記式（4）で表される化合物において、Yがアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などのエステル基やカルボキシル基などの場合には、後述するように、系内でさらに環化反応が進行して、前記式（6）で表されるフラノン誘導体（ $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体）



が生成しうる。上記フラノン誘導体の収率は、例えば、前記助触媒の種類や量を調整したり、前記付加反応（又は、その後の酸化）の後、さらに熟成することにより向上できる。この熟成期の反応温度は付加反応の反応温度より高く設定してもよい。また、前記フラノン誘導体は、式（４）で表される化合物を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、後述の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等を使用できる。この場合の反応温度は、例えば 0～150℃、好ましくは 30～100℃程度である。

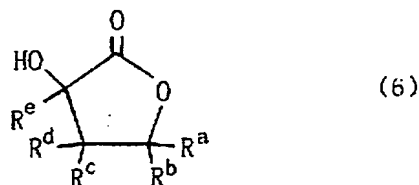
## 2. $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式（２）で表されるアルコールと、下記式（５）



（式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表される  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体及び（Ｂ４１）酸素とを反応させることにより、下記式（６）



（式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  は前記に同じ）

で表される  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。この反応は、WO 00/35835 記載の方法（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

[アルコール]

式(2)で表されるアルコールとしては、前記1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。

[ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体]

前記式(5)における $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ としては、前記式(3)における $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ と同様である。 $R^f$ における有機基としては、反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。なお、式(5)で表される化合物が式(5)中に示されている $-CO_2R^f$ 基の他に置換オキシカルボニル基を有している場合、前記 $-CO_2R^f$ 基は環化反応に関与するものの、他の置換オキシカルボニル基はそのままの形で生成物中に残存しうるので、該他の置換オキシカルボニル基は非反応性の有機基に含まれる。

$R^c$ 及び $R^d$ のうち少なくとも一方が、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基などの電子吸引性有機基である場合には、特に高い収率で目的物である $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

前記 $R^f$ は、水素原子又は炭化水素基である場合が多く、例えば $C_{1-6}$ アルキル基(特に $C_{1-4}$ アルキル基)、 $C_{2-6}$ アルケニル基(特に $C_{2-4}$ アルケニル基)、 $C_{6-10}$ アリール基などであるのが好ましい。

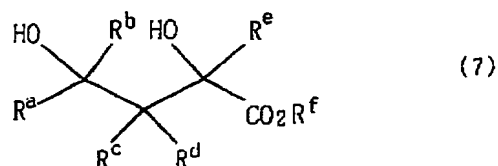
式(5)で表される $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸インプロピル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メチル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペンテン酸；2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペンテン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチルなどの2-オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸；4, 4,

4-トリフルオロ-2-ブテン酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルなどの4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；3-シアノアクリル酸；3-シアノアクリル酸メチル、3-シアノアクリル酸エチルなどの3-シアノアクリル酸エステルなどの炭素数2～15程度の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はそのエステル（ $C_1-6$ アルキルエステル、 $C_2-6$ アルケニルエステル、アリールエステルなど）などが挙げられる。

### [反応]

式(2)で表されるアルコールと式(5)で表される $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体及び酸素との反応は、前記化合物(A)と化合物(B)との反応について記載した方法に従って行うことができる。

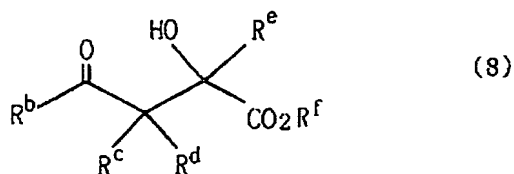
本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式(7)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ は前記に同じ)

で表される $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体(前記式(4)で表される化合物の1種)が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式(2)で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式(5)で表される $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体の $\beta$ 位を攻撃して付加するとともに、付加により $\alpha$ 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式(7)で表される $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である式(6)で表される $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体が生成する。

なお、式(2)で表されるアルコールとして、第1級アルコールを用いた場合( $R^a$ =水素原子の場合)には、系内でアシルラジカル $[R^b C(=O) \cdot]$ が生成するためか、前記式(6)で表される化合物のほか、下記式(8)

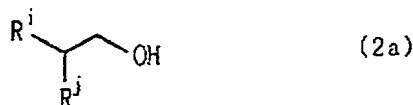


(式中、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$  は前記に同じ)

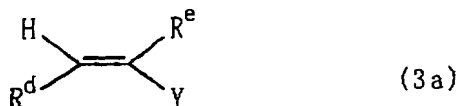
で表される  $\beta$ -アシル- $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する場合がある。なお、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体は、前記のように、式(7)で表される  $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。

### 3. 共役不飽和化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式(2a)

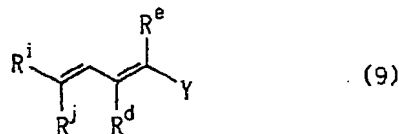


(式中、 $R^i$ 、 $R^j$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^i$ 、 $R^j$  は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)で表されるアルコールと、下記式(3a)



(式中、 $R^d$ 、 $R^e$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $Y$  は電子吸引基を示す。 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $Y$  は、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成していてもよい)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式(9)



(式中、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $Y$  は前記に同じ)

で表される共役不飽和化合物を得ることができる。この反応は、WO 00/35835 記載の方法 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法) に準じて行うことができる。

前記式(2a)中、 $R^i$ 、 $R^j$  における有機基としては、前記  $R^a$ 、 $R^b$  におけ

る有機基と同様であり、 $R^i$ 、 $R^j$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、 $R^a$ 、 $R^b$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

好ましい $R^i$ には、水素原子、 $C_1 - 4$ アルキル基、 $C_6 - 14$ アリール基などが含まれる。好ましい $R^j$ には、水素原子、 $C_1 - 10$ 脂肪族炭化水素基（特に $C_1 - 10$ アルキル基）、脂環式炭化水素基（ $C_3 - 15$ シクロアルキル基又はシクロアルケニル基；橋かけ環炭化水素基等）などが含まれる。また、 $R^i$ 、 $R^j$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3～15員（特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

前記式（2 a）で表されるアルコールとしては、広範囲の第1級アルコールが挙げられる。その代表的な例として、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノールなどの炭素数2～30（好ましくは2～20、さらに好ましくは2～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-（2-ヒドロキシエチル）ピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

前記式（3 a）で表される化合物は、前記式（3）で表される化合物のうち $R^c$ が水素原子である化合物に相当する。式（3 a）中の $R^d$ 、 $R^e$ 、 $Y$ は前記式（3）と同様である。

反応は前記1，3-ジヒドロキシ化合物の製造に準じて行うことができる。なお、この反応では、前記式（9）で表される共役不飽和化合物のほか、前記式（4）に対応する化合物（式（4）において、 $R^a = R^i R^j CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物）、及び式（3 a）の化合物として $Y = CO_2 R^f$ である化合物を用いる場合には、前記式（6）に対応する化合物（式（6）において、 $R^a = R^i R^j CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物）が生成しうる。

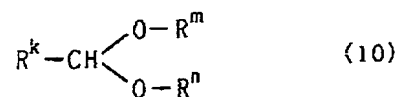
例えば、 $n$ -プロピルアルコールとアクリル酸エチルとを反応させた場合には、目的物であるソルビン酸エチルが生成するほか、条件により、式（4）に対応す

る 2, 4-ジヒドロキシヘキサン酸エチル及び式 (6) に対応する 4-エチル-2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンが生成する。

式 (9) で表される共役不飽和化合物は、先ず前記式 (4) に対応するジヒドロキシ化合物 (式 (4) において、 $R^a = R^i R^j CH$  基、 $R^b = R^c = H$  である化合物) が生成し、次いでこの化合物から 2 分子の水が脱離することにより生成するものと推測される。反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

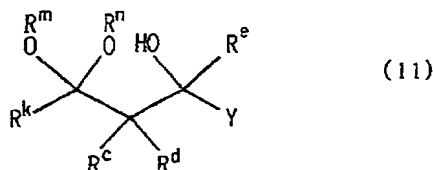
#### 4. β-ヒドロキシアセタール化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式 (10)



(式中、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^m$ 、 $R^n$  は、互いに結合して、式中に示される隣接する 2 個の酸素原子及び炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるアセタールと、前記式 (3) で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (11)



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$ 、 $Y$  は前記に同じ)

で表される β-ヒドロキシアセタール化合物を製造できる。この反応は、WO 00/35835 記載の方法 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法) に準じて行うことができる。

式 (10) 中、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$  における有機基としては、前記  $R^a$ 、 $R^b$  における有機基と同様のものが挙げられる。 $R^m$ 、 $R^n$  が互いに結合して隣接する 2 個の酸素原子及び炭素原子と共に形成する環としては、1, 3-ジオキソラン環、1, 3-ジオキサン環などが挙げられる。これらの環にはアルキル基やハロゲン原子などの置換基が結合していてもよい。

好ましい  $R^k$  には、水素原子； $C_{1-10}$  脂肪族炭化水素基 (特に、 $C_{1-4}$  ア

ルキル基) ;  $C_{3-15}$  程度の脂環式炭化水素基 (シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基) ;  $C_{6-14}$  アリール基などが含まれる。好ましい  $R^m$ 、 $R^n$  としては、水素原子、 $C_{1-6}$  脂肪族炭化水素基 (特に、 $C_{1-4}$  アルキル基)、 $C_{3-10}$  程度の脂環式炭化水素基などが挙げられる。また、 $R^m$ 、 $R^n$  が互いに結合して隣接する 2 個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成するのも好ましい。

式 (10) で表されるアセタールとしては、前記 (A1-3) において酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタールとして例示された化合物が挙げられる。その代表的な例には、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソランなどの 1, 3-ジオキソラン化合物 ; 2-メチル-1, 3-ジオキサランなどの 1, 3-ジオキサラン化合物 ; アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物等が含まれる。

式 (3) で表される活性オレフィンとは前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

なお、この反応では、先ず式 (10) で表されるアセタールに対応する 1, 1-ジ置換オキシアルキルラジカルが生成し、これが式 (3) で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する 2 つの炭素原子のうち基 Y の  $\beta$  位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により  $\alpha$  位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式 (11) で表される  $\beta$ -ヒドロキシアセタール化合物が生成するものと推測される。

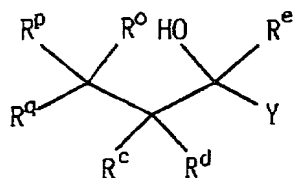
## 5. ヒドロキシ化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式 (12)

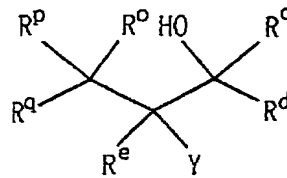


(式中、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$  は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$  は、互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、前記式(3)で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式(13)及び(14)



(13)



(14)

(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ 、 $Y$ は前記に同じ)

から選択された少なくとも1種のヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、WO 00/35835記載の方法(N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法)に準じて行うことができる。

式(12)中、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ における有機基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における有機基と同様のものが挙げられる。好ましい有機基には、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基(特に、 $C_{1-4}$ アルキル基)、 $C_{3-15}$ 程度の脂環式炭化水素基(シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基)； $C_{6-14}$ アリール基などが含まれる。

$R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ ( $R^o$ と $R^p$ 、 $R^p$ と $R^q$ 、 $R^o$ と $R^q$ 、又は $R^o$ と $R^p$ と $R^q$ )が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン環などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員)程度の単環の脂環式炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環)；例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など2~4環程度の橋かけ環式炭素環が挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよい。

$R^o$ と $R^p$ と $R^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環を形成する場合、式(12)に示されるメチン炭素原子は橋頭位の炭素原子であるのが好ましい。



式(12)で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する化合物(A3)、例えば、橋かけ環式化合物(A3-1a)、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物(A3-1b)、メチン炭素原子を有する鎖状化合物(A3-2)として例示された化合物が挙げられる。

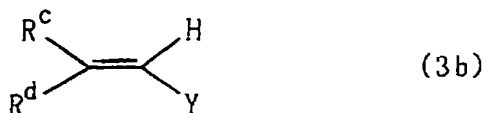
式(3)で表される活性オレフィンとは前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、式(12)で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式(3)で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する2つの炭素原子のうち基Yのβ位の炭素原子又はα位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位又はβ位にそれぞれ生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式(13)で表されるヒドロキシ化合物又は式(14)で表されるヒドロキシ化合物が生成するものと考えられる。

このようにして製造される式(13)で表されるヒドロキシ化合物のうち、好ましい化合物には、R<sup>c</sup>とR<sup>d</sup>とR<sup>e</sup>が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環(例えば、アダマンタン環など)を形成し、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>がそれぞれ水素原子又はC<sub>1</sub>-4アルキル基であり、Yがアルコキシカルボニル基(例えば、C<sub>1</sub>-4アルコキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基(例えば、C<sub>1</sub>-4アシル基、ベンゾイル基など)又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

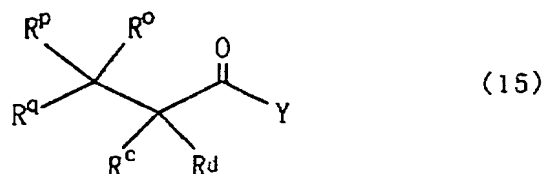
#### 6. カルボニル化合物の製造(1)

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式(12)で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式(3b)



(式中、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Yは電子吸引基を示す。R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、Yは、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成していてもよい)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (15)



(式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^o$ 、 $\text{R}^p$ 、 $\text{R}^q$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。この反応は、WO 00/35835記載の方法 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法) に準じて行うことができる。

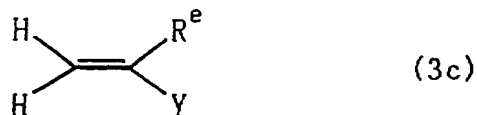
この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式 (3) で表される活性オレフィンとして $\text{R}^o$ が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式 (13) に相当する化合物 ( $\text{R}^o = \text{H}$ ) 及び/又は式 (14) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{H}$ ) の代わりに、又は前記化合物に加えて、式 (15) で表されるカルボニル化合物が生成する。両化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒 (金属化合物) の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

式 (15) で表されるカルボニル化合物は、式 (13) に相当する化合物 ( $\text{R}^o = \text{H}$ ) が系内でさらに酸化されて生成するものと考えられる。

こうして製造される式 (15) で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 $\text{R}^o$ と $\text{R}^p$ と $\text{R}^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環 (例えば、アダマンタン環など) を形成し、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ がそれぞれ水素原子又は $\text{C}_{1-4}$ アルキル基であり、 $\text{Y}$ がアルコキシカルボニル基 (例えば、 $\text{C}_{1-4}$ アルコキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基 (例えば、 $\text{C}_{1-4}$ アシル基、ベンゾイル基など) 又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

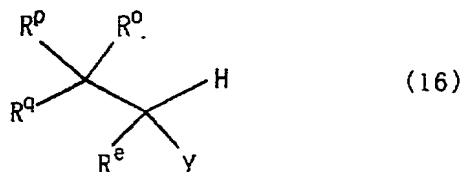
## 7. 電子吸引基含有化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式 (3c)



(式中、 $\text{R}^e$  は水素原子又は有機基を示し、 $\text{Y}$  は電子吸引基を示す)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (16)



(式中、 $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^o$ 、 $\text{R}^p$ 、 $\text{R}^q$ 、 $\text{Y}$  は前記に同じ)

で表される電子吸引基含有化合物を得ることができる。この反応は、WO 00/35835 記載の方法 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法) に準じて行うことができる。

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式 (3) で表される活性オレフィンとして  $\text{R}^c$  及び  $\text{R}^d$  が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。

この場合には、前記式 (13) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ )、前記式 (14) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ )、前記式 (15) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ 、 $\text{R}^e = \text{H}$  の場合のみ) の代わりに、又は前記化合物に加えて、式 (16) で表される化合物が生成する。前記各化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒 (金属化合物) の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

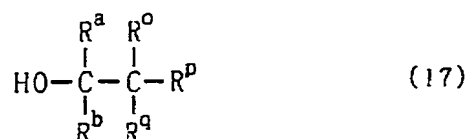
式 (16) で表される化合物は、式 (14) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ ) のメチロール基が系内でさらに酸化されてカルボキシル基となり、これが脱炭酸することにより生成するものと考えられる。

こうして製造される式 (16) で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 $\text{R}^o$  と  $\text{R}^p$  と  $\text{R}^q$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環 (例えば、アダマンタン環など) を形成し、 $\text{R}^e$  が水素原子又は  $\text{C}_{1-4}$  アルキル基であり、 $\text{Y}$  がアルコキシカルボニル基 (例えば、 $\text{C}_{1-4}$  アルコキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基、アシル基 (例えば、 $\text{C}_{1-4}$  アシル基、ベンゾイル基など) 又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料

等として有用である。

## 8. アルコールの製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、前記式 (2) で表されるアルコールと前記式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式 (17)



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^o$ 、 $\text{R}^p$ 、 $\text{R}^q$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)

で表されるアルコールを得ることができる。この反応は、WO 00/35835 記載の方法 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法) に準じて行うことができる。

式 (2) で表されるアルコールとしては、前記 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。また、式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記ヒドロキシ化合物の製造の場合と同様の化合物を用いることができる。なお、この方法では、式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物は、ラジカル捕捉性化合物 (B2) として機能すると考えられる。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、系内で生成した式 (2) のアルコールに対応する 1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式 (12) で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、式 (17) で表されるアルコールが生成するものと考えられる。

## 9. カップリング生成物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式 (12a)



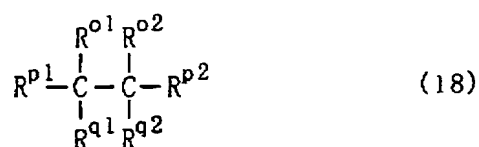
(式中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式(12b)



(式中、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式(18)



(式中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ 、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は前記に同じ)

で表されるカップリング生成物(炭化水素類)を得ることができる。この反応は、WO00/35835記載の方法(N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法)に準じて行うことができる。

式(12a)及び式(12b)中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ 、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ における有機基及び好ましい有機基としては、前記 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ の場合と同様のものが挙げられる。また、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ ( $R^{o1}$ と $R^{p1}$ 、 $R^{p1}$ と $R^{q1}$ 、 $R^{o1}$ と $R^{q1}$ 、又は $R^{o1}$ と $R^{p1}$ と $R^{q1}$ )が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ ( $R^{o2}$ と $R^{p2}$ 、 $R^{p2}$ と $R^{q2}$ 、 $R^{o2}$ と $R^{q2}$ 、又は $R^{o2}$ と $R^{p2}$ と $R^{q2}$ )が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

式(12a)、式(12b)で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては

、前記メチン炭素原子を有する化合物（A 3）、例えば、橋かけ環式化合物（A 3-1 a）、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A 3-1 b）、メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A 3-2）として例示された化合物が挙げられる。式（1 2 a）で表される化合物と式（1 2 b）で表される化合物は同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、式（1 2 a）で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式（1 2 b）で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、前記式（1 8）で表されるカップリング生成物が生成するものと考えられる。

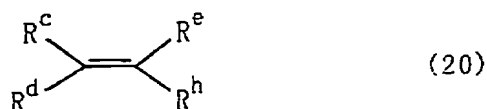
#### 10. カルボニル化合物の製造（2）

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式（1 9）



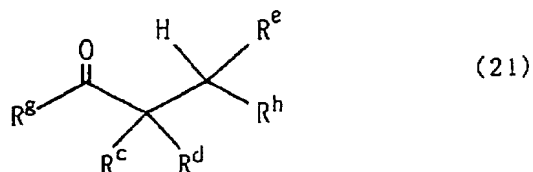
（式中、 $R^g$  は水素原子又は有機基を示す）

で表されるアルデヒドと、下記式（2 0）



（式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$  は、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素とともに環を形成していてもよい）

で表されるオレフィン類とを反応させることにより、下記式（2 1）



（式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$ 、 $R^g$  は前記に同じ）

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。

式（1 9）中、 $R^g$  における有機基としては、前記  $R^a$ 、 $R^b$  における有機基と

同様のものが挙げられる。式(19)で表されるアルデヒドとしては、前記カルボニル基含有化合物(A2-1)において例示したアルデヒドなどを使用できる。

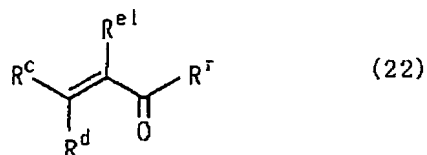
式(20)中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は前記と同様であり、 $R^h$ における有機基は、前記 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ と同様である。式(20)で表されるオレフィン類としては、例えば、前記非活性オレフィン(B1-6)、活性不飽和化合物(B1-1)として例示した化合物などを使用できる。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、式(19)で表される化合物から対応するアシルラジカルが生成し、これが式(20)で表される化合物の二重結合を構成する炭素原子を攻撃することにより、前記式(21)で表されるカルボニル化合物が生成するものと考えられる。

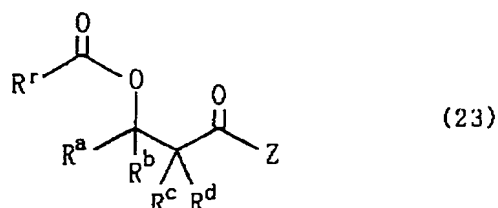
#### 11. $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は $\beta$ -アシルオキシケトンの製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、酸素の存在下、前記式(2)で表されるアルコールと、下記式(22)



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^e$ 、 $R^f$ は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とを反応させることにより、下記式(23)



(式中、Zは、前記式(22)において $R^{e1}$ が水素原子である場合にはヒドロキシル基を示し、 $R^{e1}$ が炭化水素基又は複素環式基である場合には該 $R^{e1}$ を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^r$ は前記に同じ)

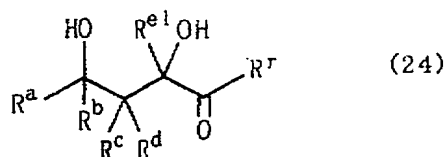
で表される $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は $\beta$ -アシルオキシケトンが生成する  
[特願2000-648号(N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例)参照]。

有機基、炭化水素基、複素環式基、 $R^c$ 及び $R^d$ が隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記と同様の基が挙げられる。

この反応では、例えば、2-プロパノールとメチルビニルケトンとを反応させることにより、3-アセトキシ-3-メチルブタン酸が得られる。また、2-プロパノールとアクロレインとを反応させることにより、3-ホルミルオキシ-3-メチルブタン酸が得られる。

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

この反応では、系内で生成した前記式(2)で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式(22)で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物の $\beta$ 位を攻撃して付加するとともに、付加により $\alpha$ 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、下記式(24)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{e1}$ 、 $R^r$ は前記に同じ)

で表される $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジヒドロキシカルボニル化合物が生成し、さらにアシル基( $R^r$  C=O基)の転位と該アシル基が結合していた炭素原子の酸化とを伴って、目的物である式(23)で表される $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は $\beta$ -アシルオキシケトンが生成するものと推測される。なお、前記式(22)において $R^{e1}$ が水素原子である $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、対応する $\beta$ -アシルオキシカルボン酸が生成し、 $R^{e1}$ が炭化水素基又は複素環式基である $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、



対応する  $\beta$ -アシルオキシケトンが生成する。

## 12. ポリアクリルアミド系重合体の製造

前記環状アシルウレア系化合物触媒と前記ラジカルを生成可能な化合物 (A) の存在下では、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類が温和な条件下で重合して、対応するポリアクリルアミド系重合体を得られる [特願 2000-345822 号 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例) 参照]。

前記  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等が挙げられる。

反応温度は、原料の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0~150℃、好ましくは10~100℃程度である。反応温度を調整することにより、ポリマーの分子量をコントロールすることができる。反応生成物は、例えば、沈殿、再沈殿等により分離精製できる。

## 13. 酸素原子含有基を含む有機化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記ラジカルを生成可能な化合物 (A) と、酸素原子含有反応剤 (B4) とを反応させることにより、酸素原子含有基を含む有機化合物を製造することができる。

この反応は溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。前記環状アシルウレア系化合物触媒の使用量は、化合物 (A) 1 モルに対して、例えば0.0000001~1モル、好ましくは0.000001~0.5モル、さらに好ましくは0.00001~0.4モルであり、0.0001~0.3モル程度である場合が多い。この反応では、前記金属化合物(例えば、バナジウム化合物、モリブデン化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ジルコニウム化合物など)等の助触媒を併用すると、反応が著しく促進される場合が多い。

酸素原子含有反応剤 (B4) は、ガス状の場合、例えば、窒素やアルゴンなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。また、酸素原子含有反応剤 (B4) は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の酸素原子含有反

応剤 (B 4) を併用することにより、分子内に、例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などから選択された2種以上の異種官能基を導入することができる。なお、この場合、2種以上の酸素原子含有反応剤 (B 4) を同時に用いてもよく、逐次的に用いてもよい。

酸素原子含有反応剤 (B 4) の使用量は、その種類により異なり、反応性や操作性等を考慮して適宜選択できる。例えば、酸素原子含有反応剤 (B 4) として酸素 (B 4-1) を用いる場合、酸素の使用量は、化合物 (A) 1モルに対して0.5モル以上 (例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。化合物 (A) に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

酸素原子含有反応剤 (B 4) として一酸化炭素 (B 4-2) と酸素 (B 4-1) を併用する場合、化合物 (A) 1モルに対して1モル以上 (例えば、1~100モル程度) の一酸化炭素と0.5モル以上 (例えば、0.5~50モル程度) の酸素を用いることが多い。この場合、一酸化炭素と酸素の割合は、一酸化炭素/酸素 (モル比) =  $1/99 \sim 99.99/0.01$ 、好ましくは  $10/90 \sim 99/1$  程度である。

酸素原子含有反応剤 (B 4) として窒素酸化物 (B 4-3) を用いる場合、該窒素酸化物の使用量は、窒素酸化物の種類や化合物 (A) の種類等に応じて適宜選択でき、化合物 (A) 1モルに対して1モル以上であってもよく、1モル未満であってもよい。なお、窒素酸化物 (例えば、二酸化窒素等) の使用量を、化合物 (A) 1モルに対して1モル未満 (例えば、0.0001モル以上1モル未満)、好ましくは0.001~0.8モル、さらに好ましくは0.005~0.25モル程度とすると、窒素酸化物の転化率及び反応の選択性が大幅に向上する。

二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) と酸素とを組み合わせると、ニトロ化反応などの反応速度が大きく向上する。この場合、酸素の使用量は、二酸化窒素1モルに対して0.5モル以上 (例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。

酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物 (B 4-4) を用いる場合、該硫黄酸化物の使用量は、硫黄酸化物の種類や化合物 (A) の種類等に応じて適宜選択できる

が、一般には、化合物（A）1モルに対して1～50モル、好ましくは1.5～30モル程度の範囲から選択できる。硫黄酸化物の大過剰雰囲気下で反応を行ってもよい。また、硫黄酸化物（例えば、二酸化硫黄）と酸素とを併用する場合、その割合は、例えば、前者／後者（モル比）＝10／90～90／10、さらに好ましくは前者／後者（モル比）＝30／70～70／30程度である。

反応温度は、化合物（A）や酸素原子含有反応剤の種類等に応じて適当に選択できる。例えば、酸素原子含有ガスとして酸素（B4-1）を用いる場合には、反応温度は0～300℃、好ましくは20～250℃、さらに好ましくは20～200℃程度である。

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）とを用いる場合には、反応温度は、例えば0～200℃程度、好ましくは10～150℃程度である。また、酸素原子含有反応剤として窒素酸化物（B4-3）又は硫黄酸化物（B4-4）を用いる場合（酸素を併用する場合も含む）の反応温度は、例えば0～150℃程度、好ましくは10～125℃程度である。反応圧力は、常圧、加圧下の何れであってもよい。加圧下で行う場合には、通常、0.1～1.0MPa、好ましくは0.2～7MPa程度である。反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせることにより分離精製できる。

この方法によれば、温和な条件下、酸素原子含有ガスの種類に応じた反応生成物を収率よく得ることができる。

より具体的には、酸素原子含有反応剤として酸素（B4-1）を用いた場合には、酸化反応が進行して対応する酸化生成物が得られる〔特開平8-38909号公報、特開平9-327626号公報、特開平10-286467号公報、特開2000-219650号公報（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、化合物（A）として前記ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）を用いると、該ヘテロ原子の隣接位の炭素原子が酸化される。例えば、第1級アルコールからは対応するアルデヒド

又はカルボン酸が生成し、第2級アルコールからは対応するケトンなどが生成する。また、1, 3-ジオールからは対応するヒドロキシケトン、1, 2-ジオールからは酸化開裂により対応するカルボン酸を得ることができる〔特開2000-212116号公報、特開2000-219652号公報（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。さらに、エーテルから対応するエステル又は酸無水物を得ることができる〔特開平10-316610号公報（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。さらにまた、第1級又は第2級アルコールから過酸化水素を生成させることもできる〔WO00/46145（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。

化合物（A）として炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物（A2）を用いた場合には、ヘテロ原子の種類等に応じた酸化反応生成物が得られる。例えば、ケトン類を酸化すると、開裂してカルボン酸等が生成し、例えばシクロヘキサノンなどの環状ケトン類からは、アジピン酸などのジカルボン酸が得られる。また、第2級アルコール（例えばベンズヒドロール等）などのヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）等を共反応剤（共酸化剤）として用いると、温和な条件下でバイヤービリガー型の反応が進行して、環状ケトン類からは対応するラクトン類を、鎖状ケトン類からは対応するエステルをそれぞれ収率よく得ることができる〔WO99/50204（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。また、アルデヒド類からは対応するカルボン酸が生成する。

また、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、メチン炭素にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体を高い収率で得ることができる。例えば、アダマンタンなどの橋かけ環式炭化水素類（A3-1a）を酸化すると、橋頭位にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体、例えば、1-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール及び1, 3, 5-アダマンタントリオールを高い選択率で得ることができる。イソブタンなどのメチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）からは、t-ブタノールなどの第3級アルコールを高い収率で得ることができる〔特開平10-310543号公報（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。

化合物 (A) として不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物 (A 4) を用いると、不飽和結合の隣接位が効率よく酸化されて、アルコールやカルボン酸、ケトンなどが生成する。例えば、不飽和結合の隣接位にメチル基を有する化合物からは、第 1 級アルコール類又はカルボン酸類を高い収率で得ることができる [特開平 8-38909 号公報、特開平 9-327626 号公報、特開平 11-106377 号公報 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例) 参照]。また、不飽和結合の隣接位にメチレン基やメチン基を有する化合物からは、反応条件に応じて、第 2 級若しくは第 3 級アルコール、ケトン又はカルボン酸を収率よく得ることができる。

より具体的には、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基 (ヒドロキシアルキル基、ホルミル基、ホルミルアルキル基、又はオキシ基を有するアルキル基) が結合している芳香族化合物からは、前記アルキル基又はその低次酸化基が酸化され、芳香環にカルボキシル基が結合した芳香族カルボン酸が生成する。例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ベンズアルデヒド、これらの混合物からは安息香酸；p-キシレン、p-イソプロピルトルエン、p-ジイソプロピルベンゼン、p-トルアルデヒド、p-トルイル酸、p-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはテレフタル酸；m-キシレン、m-トルアルデヒド、m-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物などからはイソフタル酸；p-ソイドクメン、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチル安息香酸、これらの混合物からはトリメリット酸；デュレン、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、これらの混合物からはピロメリット酸；3-メチルキノリン等からは 3-キノリンカルボン酸がそれぞれ収率よく得られる。 $\beta$ -ピコリンからはニコチン酸が得られる。酢酸トリルからはアセトキシ安息香酸が得られ、トルニトリルからはシアノ安息香酸、シアノベンズアルデヒドが得られ、4-t-ブチルトルエンからは 4-t-ブチル安息香酸、4-t-ブチルベンズアルデヒドが得られる。クロロトルエンからはクロロ安息香酸が得られ、ニトロトルエンからはニトロ安息香酸が得られる。

また、条件を選択することにより、芳香環にアルキル基が結合している芳香族化合物からは、対応するアリールアルキルヒドロペルオキシドが生成する。例えば

、クメンからはクメンヒドロペルオキシドが得られ、p-ジイソプロピルベンゼンからはp-ジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、p-ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシドが得られ、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンからは、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼントリヒドロペルオキシド、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシドが得られる。

また、例えば、炭素-炭素二重結合の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、第2級アルコール類又はケトン類を得ることができる。この場合、酢酸コバルト (I I) や硝酸コバルト (I I) などの  $pK_a$  8.0 以下の酸のコバルト (I I) 塩を助触媒として用いると、前記メチレン基の炭素原子にオキシ基が導入された対応する共役不飽和カルボニル化合物が高い収率で得られる。より具体的には、バレンセンからヌートカトンを高収率で得ることができる。

化合物 (A) として非芳香族性環状炭化水素 (A 5) を用いると、環を構成する炭素原子にヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基又はオキシ基が導入されたアルコール、ヒドロペルオキシド又はケトン、又は反応条件により、環が酸化的に開裂して対応するジカルボン酸が生成する。例えば、シクロヘキサンからは、条件を適宜選択することにより、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキシルペルオキシド、シクロヘキサノン又はアジピン酸を選択性良く得ることができる。また、シクロヘキサン等のシクロアルカンから、ビス (1-ヒドロキシシクロヘキシル) ペルオキシド等のビス (1-ヒドロキシシクロアルキル) ペルオキシドが得られる [特願 2000-345824 号 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例) 参照]。さらに、強酸を助触媒として用いることにより、アダマンタンからアダマンタノンを収率良く得ることができる [特開平 10-309469 号公報 (N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例) 参照]。

化合物 (A) として共役化合物 (A 6) を用いると、その構造により各種化合物が生成する。例えば、共役ジエン類の酸化によりアルケンジオールなどが生成する。具体的には、ブタジエンを酸化すると、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールなどが得られる。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリルや  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体を酸化すると、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和結合部位が選

択的に酸化されて、前記不飽和結合が単結合となり、且つ $\beta$ 位が、ホルミル基、アセタール基（アルコール存在下で反応させた場合）又はアシルオキシ基（カルボン酸存在下で反応させた場合）に変換される化合物が得られる。より具体的には、例えば、メタノールの存在下で、アクリロニトリル及びアクリル酸メチルを酸化すると、それぞれ、3, 3-ジメトキシプロピオニトリル及び3, 3-ジメトキシプロピオン酸メチルが生成する。

化合物（A）としてアミン類（A 7）を用いると、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。また、化合物（A）として芳香族化合物（A 8）を用いる場合、不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（例えばフルオレン等）（A 4）などを共反応剤（共酸化剤）として共存させると、対応するキノン類が収率良く生成する〔特開平11-226416号公報、特開平11-228484号公報（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。また、直鎖状アルカン（A 9）からはアルコール、ケトン、カルボン酸などが生成する。

さらに、化合物（A）としてオレフィン類（A 10）を用いる場合、対応するエポキシ化合物を得ることができる〔特開平11-49764号公報、WO 99/50204（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。特に、第2級アルコールなどのヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A 1）や不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A 4）などを共反応剤（共酸化剤）として共存させると、温和な条件下でエポキシ化反応が進行して、対応するエポキシドを収率よく得ることができる。

また、前記環状アシルウレア系化合物触媒の存在下、シクロアルカン、シクロアルカノール及びシクロアルカノンから選択された少なくとも1種の化合物と酸素原子含有反応剤としての酸素（B 4-1）とアンモニアとを反応させると、対応するラクタムが生成する〔特願2000-345823号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。より具体的には、前記触媒の存在下、シクロヘキサン、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノンから選択された少なくとも1種の化合物と酸素とアンモニアとを反応させると、 $\epsilon$ -カプロラクタムが得られる。

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素（B 4－2）と酸素（B 4－1）とを用いた場合には、カルボキシル化反応が円滑に進行し、対応するカルボン酸を収率よく得ることができる〔特開平 1 1－2 3 9 7 3 0 号公報（N－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A 3）を用いた場合には、該メチン炭素原子にカルボキシル基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A 4）では、該炭素－水素結合に係る炭素原子にカルボキシル基が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A 5）からは、環を構成する炭素原子にカルボキシル基が結合したカルボン酸が生成する。

酸素原子含有反応剤として窒素酸化物（B 4－3）を用いた場合には、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる〔特開平 1 1－2 3 9 7 3 0 号公報（N－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A 3）を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A 4）を用いると、該炭素－水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A 5）からは、環を構成する炭素原子にニトロ基が結合した対応する環状ニトロ化合物が生成し、さらにはヘキサンなどの直鎖状アルカン（A 9）であっても、対応するニトロアルカンが生成する。酸素原子含有反応剤として二酸化窒素を用いる場合、基質を二酸化窒素に対して過剰量用いると、ニトロ化反応が効率よく進行する〔特願平 1 1－1 3 6 3 3 9 号（N－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。

なお、化合物（A）として芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基を有する化合物（例えば、トルエン）を用いると、該メチル基の炭素原子にニトロ基が導入されるが、条件により、該メチル基がホルミル化された対応する芳香族アルデヒド（例えば、ベンズアルデヒド）や、芳香族性環にニトロ基が導入された化合物が生成する場合がある。さらに、芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する化合物（例えば、エチルベンゼン）を基質として用いると、該メチレン基がニトロ化されたニトロ化合物（例えば、 $\alpha$ －ニトロエチルベンゼン）が生成するとともに、反応条件により、該メチレン基がオキシム化されたオキシム化合



物（例えば、アセトフェノンオキシム）が生成する場合がある。

酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、エーテルから、エーテル結合が開裂して生成した、対応するアルデヒドなどを得ることができる〔特開平11-315036号公報、特願平11-254977号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、フタランからフタルアルデヒドを高い収率で得ることができる。また、酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、シクロアルカンから対応するシクロアルカノンオキシムが得られる〔特願2000-157356号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、シクロヘキサンからシクロヘキサノンオキシムが生成する。

前記環状アシルウレア系化合物とハロゲン（塩素等）又はベックマン転位触媒の存在下で、メチレン基を有する鎖状又は環状化合物と一酸化窒素等の窒素酸化物とを反応させると、対応するアミド又はラクタムが生成する〔特願平11-372177号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、シクロヘキサンから $\epsilon$ -カプロラクタムが得られる。

酸素原子含有反応剤として前記硝酸類を用いると、前記窒素酸化物（B4-3）を用いた場合と同様、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる〔特願2000-58054号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。例えば、基質として前記不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物（A4）を用いると、該炭素-水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、基質としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化される。さらに、基質として非芳香族性環状炭化水素（A5）を用いると、環を構成する炭素原子にニトロ基が導入され、例えば、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類からは対応するニトロシクロアルカン類が生成する。また、ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物では、該炭素-水素結合に係る炭素原子がニトロ化され、ヘキサンなどの直鎖状アルカン（A9）からは対応するニトロアルカンが生成する。

この反応では、前記環状アシルウレア系化合物と硝酸類とが反応してN-オキシラジカルが生成し、これが基質から水素原子を引き抜いてラジカルを生成させ、

このラジカルに、系中で生成した二酸化窒素が付加して、対応するニトロ化合物が生成するものと考えられる。

酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物（B 4-4）を用いた場合には、スルホン化やスルフィン化反応が進行し、対応する有機硫黄酸又はその塩が得られる。例えば、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A 3）を用いると、該メチン炭素原子に硫黄酸基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A 4）を用いると、該炭素-水素結合に係る炭素原子に硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基等）が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A 5）からは、環を構成する炭素原子に硫黄酸基が結合した有機硫黄酸が生成する。生成した有機硫黄酸は、慣用の方法、例えば、水などの適当な溶媒中で、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、アミン類、チオ尿素類、イソチオ尿素類などと反応させることにより、対応する有機硫黄酸塩に変換できる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、温和な条件下、付加又は置換反応等により、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などの酸素原子含有基を有する有機化合物や、炭素-炭素結合生成物、又はそれらの誘導体（環化誘導体など）を高い選択率及び収率で製造できる。また、有機基質に温和な条件下で酸素原子含有基を導入できる。

本発明の触媒は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる。また、ラジカル反応において、少量で高い触媒活性を示す。

#### 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、反応生成物の同定は、NMR、IR、GC-MSにより行った。なお、「Ar」はアリール基を示す。

製造例 1（1, 3, 5-トリベンジルオキシヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンの製造）

オーベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩 23.94 g（150ミリモル）、ピリ

ジン 250 ml、及びカルボジイミダゾール 26.76 g (165 ミリモル) の混合物を、窒素雰囲気下、1 時間攪拌した。その後、60℃に昇温し、6 時間攪拌し、さらに90℃に昇温し、5 時間攪拌した。反応混合液を100 g になるまで濃縮した。濃縮液を室温まで冷却した後、攪拌しながら水 500 ml をゆっくり加え、1 時間攪拌した。析出した結晶を濾過し、水 50 ml、酢酸 30 ml、ヘキサン 20 ml で順次洗浄し、吸引乾燥を1 時間行った。得られたオレンジ色の粗結晶 (11.25 g) に、酢酸 80 ml 及び酢酸エチル 70 ml を加え、100℃で溶解した。30 分攪拌した後、室温まで冷却した。結晶を濾過し、酢酸 40 ml、ヘキサン 40 ml で順次洗浄した後、結晶を減圧下、80℃で12 時間加熱乾燥することにより、白色の標記化合物を4.27 g (収率 19%) 得た。

[標記化合物のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 5.11 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 7.4–7.5 (m, 6H, ArH), 7.5–7.6 (m, 6H, ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 145.0, 133.7, 129.7, 129.2, 128.5, 78.6

MS (FAB $^+$ )  $m/z$  448 ( $(\text{M}+\text{H})^+$ , 21), 371 (16), 181 (22), 129 (12), 91 (100), 57 (11)

製造例 2 (ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンの製造)

製造例 1 で得られた 1, 3, 5-トリベンジルオキシ-ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 2.50 g (5.59 ミリモル) を酢酸エチルに溶解した後、5 重量% Pd/C (wet) 5 g を加え、水素雰囲気下、室温で 2 時間激しく攪拌した。反応混合液をセライトで濾過して触媒を除き、濃縮した。濃縮残渣にジイソプロピルエーテル 20 ml を加え、濾過し、ジイソプロピルエーテル 30 ml、ヘキサン 5 ml で順次洗浄した。結晶を減圧下、80℃で12 時間加熱乾燥することにより、薄オレンジ色の標記化合物 1.83 g (収率 92%) を得た。

## [標記化合物のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz)  $\delta$ : 11.03 (brs, 3H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125MHz)  $\delta$ : 146.8,

MS (FAB $^-$ )  $m/z$  176 ((M-H) $^-$ , 100), 160 (56), 117 (9), 101 (9)

製造例3 (1, 3, 5-トリアセトキシヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンの製造)

製造例2で得られたヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 1.00g (5.65ミリモル)、酢酸10g及び無水酢酸2.88g (28.24ミリモル)の混合物を、窒素雰囲気下、60℃で3時間攪拌した。反応混合液を50℃で、結晶が析出するまで濃縮した。メタノールを10ml加え、結晶を濾過し、メタノール20mlで洗浄した。得られた粗結晶(1.25g)に酢酸エチル10ml及び酢酸1mlを順次加え、80℃で溶解させた後、30分攪拌した。室温まで冷却し、析出した結晶を濾過し、酢酸エチル5mlで洗浄した後、減圧下、80℃で12時加熱乾燥することにより白色の標記化合物0.751g (収率44%)を得た。

## [標記化合物のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz)  $\delta$ : 2.42 (s, 9H, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125MHz)  $\delta$ : 166.3, 142.4, 16.9

MS (FAB $^+$ )  $m/z$  304 ((M+H) $^+$ , 85), 262 (20), 129 (10), 57 (15), 43 (100)

## 実施例1

攪拌機及び圧力計を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-トルイル酸15.36g、酢酸104.0g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン (=1, 3, 5-トリヒドロキシイソシアヌル酸) 0.066g (p-トルイル酸に対して0.33モル

%)、酢酸コバルト (I I) 四水和物 0. 1 1 2 g、及び酢酸マンガン (I I) 四水和物 0. 2 7 7 g を仕込んだ。オートクレーブ内を酸素 2 M P a、窒素 2 M P a で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を 1 5 0 °C に保ち 1 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が 6 3 % の収率で得られた。p -トルイル酸の転化率は 6 8 % であった。

#### 実施例 2

反応温度を 1 7 0 °C とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、テレフタル酸が 6 7 % の収率で得られた。p -トルイル酸の転化率は 7 1 % であった。

#### 実施例 3

攪拌機及び圧力計を備えた 5 0 0 m l のチタン製オートクレーブに、p -トルイル酸 1 5. 3 6 g、酢酸 1 0 4. 0 g、1, 3, 5 -トリアセトキシヘキサヒドロ-1, 3, 5 -トリアジン-2, 4, 6 -トリオン (=1, 3, 5 -トリアセトキシイソシアヌル酸) 0. 1 1 4 g (p -トルイル酸に対して 0. 3 3 モル%)、酢酸コバルト (I I) 四水和物 0. 1 1 2 g、及び酢酸マンガン (I I) 四水和物 0. 2 7 7 g を仕込んだ。オートクレーブ内を酸素 2 M P a、窒素 2 M P a で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を 1 5 0 °C に保ち 1 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が 9 0 % の収率で得られた。p -トルイル酸の転化率は 9 3 % であった。

#### 実施例 4

反応温度を 1 7 0 °C とした以外は実施例 3 と同様の操作を行った。その結果、テレフタル酸が 8 9 % の収率で得られた。p -トルイル酸の転化率は 9 1 % であった。

#### 比較例 1

ヘキサヒドロ-1, 3, 5 -トリヒドロキシ-1, 3, 5 -トリアジン-2, 4, 6 -トリオンの代わりに、N -ヒドロキシフタルイミドを 0. 1 8 4 g (p -トルイル酸に対して 1 モル%) 用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。そ

の結果、テレフタル酸が54%の収率で得られた。p-トルイル酸の転化率は60%であった。

#### 実施例5

フルオレン1.00g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.036g（フルオレンに対して3モル%）、プロピオン酸9.0g、酢酸コバルト（II）四水和物0.008g、及び酢酸マンガン（II）四水和物0.008gの混合物を、1気圧（0.1MPa）の酸素雰囲気下、120℃で5時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フルオレノンが86%の収率、フルオレノールが1%の収率で得られた。フルオレンの転化率は99%であった。

#### 実施例6

アダマンタン1.00g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.026g（アダマンタンに対して2モル%）、酢酸9.0g、バナジウム（III）アセチルアセトナート0.003gの混合物を、1気圧（0.1MPa）の酸素雰囲気下、85℃で6時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、2-アダマンタノンが収率3%、1-アダマンタノールが収率27%、1,3-アダマンタンジオールが収率4%で得られた。アダマンタンの転化率は41%であった。

#### 実施例7

フルオレン1.00g、1,3,5-トリアセトキシ-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.055g（フルオレンに対して3モル%）、酢酸9.0g、酢酸コバルト（II）四水和物0.008g、及び酢酸マンガン（II）四水和物0.007gの混合物を、1気圧（0.1MPa）の酸素雰囲気下、120℃で6時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フルオレノンが93%の収率で得られた。フルオレンの転化率は99%であった。

#### 実施例8

攪拌機及び圧力計を備えた500mlのチタン製オートクレープに、p-キシレ

ン12.00g、酢酸107.03g、1,3,5-トリアセトキシ-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.114g (p-キシレンに対して0.33モル%)、酢酸コバルト (I I) 四水和物0.112g、及び酢酸マンガン (I I) 四水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素2MPa、窒素2MPaで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち1時間攪拌した後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。オートクレーブ内に1,3,5-トリアセトキシ-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.114g (p-キシレンに対して0.33モル%)を加え、酸素2MPa、窒素2MPaで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち1時間攪拌した後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。同様の操作を更に1回繰り返した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が92%の収率で得られた。p-キシレンの転化率は100%であった。

#### 実施例9

シクロヘキサン1.00g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.063g (シクロヘキサンに対して3モル%)、酢酸29.0g、酢酸コバルト (I I) 四水和物0.015g、及び酢酸マンガン (I I) 四水和物0.015gの混合物を、1気圧 (0.1MPa) の酸素雰囲気下、100℃で8時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、シクロヘキサノンが収率1%、アジピン酸が収率42%、グルタル酸が収率13%で得られた。シクロヘキサンの転化率は79%であった。

#### 実施例10

酢酸p-トリル (p-tolyl acetate) 0.300g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.018g (酢酸p-トリルに対して5モル%)、酢酸5g、酢酸コバルト (I I) 四水和物0.003g、酢酸マンガン (I I) 四水和物0.001g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.003gの混合物を、1気圧 (0.1MPa) の酸素雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応混合物中の

生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、4-アセトキシ安息香酸が収率82%で得られた。酢酸p-トリルの転化率は85%であった。

#### 実施例11

酢酸m-トリル (m-tolyl acetate) 0.300 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.018 g (酢酸m-トリルに対して5モル%)、酢酸5 g、酢酸コバルト (II) 四水和物0.003 g、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.003 gの混合物を、1気圧 (0.1 MPa) の酸素雰囲気下、100℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、3-アセトキシ安息香酸が収率75%で得られた。酢酸m-トリルの転化率は78%であった。

#### 実施例12

p-トルニトリル0.351 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.005 g (p-トルニトリルに対して1モル%)、酢酸5 g、及び酢酸コバルト (II) 四水和物0.004 gの混合物を、1気圧 (0.1 MPa) の酸素雰囲気下、100℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、4-シアノ安息香酸が収率74%、4-シアノベンズアルデヒドが収率1%で得られた。p-トルニトリルの転化率は81%であった。

#### 実施例13

4-t-ブチルトルエン0.445 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.016 g (4-t-ブチルトルエンに対して3モル%)、酢酸5 g、及び酢酸コバルト (II) 四水和物0.004 gの混合物を、1気圧 (0.1 MPa) の酸素雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、4-t-ブチル安息香酸が収率97%、4-t-ブチルベンズアルデヒドが収率1%で得られた。4-t-ブチルトルエンの転化率は100%であった。

。

#### 実施例14



4-クロロトルエン 0.380 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 0.027 g (4-クロロトルエンに対して5モル%)、酢酸 5 g、及び酢酸コバルト (II) 四水和物 0.004 g の混合物を、1気圧 (0.1 MPa) の酸素雰囲気下、100℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、4-クロロ安息香酸が収率99%で得られた。4-クロロトルエンの転化率は100%であった。

#### 実施例 15

トルエン 0.276 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 0.005 g (トルエンに対して1モル%)、酢酸 5 g、及び酢酸コバルト (II) 四水和物 0.004 g の混合物を、1気圧 (0.1 MPa) の酸素雰囲気下、60℃で6時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、安息香酸が収率49%、ベンズアルデヒドが収率3%で得られた。トルエンの転化率は53%であった。

#### 実施例 16

オートクレーブに、2-ニトロトルエン 0.274 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 0.018 g (2-ニトロトルエンに対して5モル%)、酢酸 5 g、酢酸コバルト (II) 四水和物 0.003 g、酢酸マンガン (II) 四水和物 0.001 g、及び  $\text{N}_2\text{O}$  0.018 g を仕込んだ。オートクレーブ内を空気 1 MPa で加圧し、150℃のオイルバスにつけ14時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、2-ニトロ安息香酸が収率62%で得られた。2-ニトロトルエンの転化率は67%であった。

#### 実施例 17

オートクレーブに、4-ニトロトルエン 0.274 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン 0.011 g (4-ニトロトルエンに対して3モル%)、酢酸 5 g、酢酸コバルト (II) 四水和物 0.003 g、及び酢酸マンガン (II) 四水和物 0.001 g を仕

込んだ。オートクレーブ内を空気 1 MPa で加圧し、130℃のオイルバスにつけ14時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、4-ニトロ安息香酸が収率85%、4-ニトロベンズアルデヒドが収率1%で得られた。4-ニトロトルエンの転化率は91%であった。

#### 実施例 18

シクロヘキサン0.252 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.035 g (シクロヘキサンに対して7モル%)、トリフルオロトルエン10 mL、及びNO<sub>2</sub> 0.1 mLの混合物を、1気圧(0.1 MPa)の空気雰囲気下、70℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ニトロシクロヘキサンが収率50%、硝酸シクロヘキシルが収率4%で得られた。シクロヘキサンの転化率は68%であった。

#### 実施例 19

p-キシレン0.212 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.018 g (p-キシレンに対して5モル%)、酢酸5 g、酢酸コバルト(II)四水和物0.003 g、及び酢酸マンガン(II)四水和物0.003 gの混合物を、1気圧(0.1 MPa)の酸素雰囲気下、100℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率95%で得られた。p-キシレンの転化率は100%であった。

#### 実施例 20

p-キシレン0.212 g、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン0.011 g (p-キシレンに対して3モル%)、N, N'-ジアセトキシピロメリット酸ジイミド0.013 g (p-キシレンに対して2モル%)、酢酸5 g、酢酸コバルト(II)四水和物0.003 g、及び酢酸マンガン(II)四水和物0.003 gの混合物を、1気圧(0.1 MPa)の酸素雰囲気下、100℃で14時間攪拌した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率

97%で得られた。p-キシレンの転化率は100%であった。

#### 実施例21

オートクレーブに、p-キシレン0.212g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.011g (p-キシレンに対して3モル%)、酢酸5g、酢酸コバルト(II)四水和物0.003g、酢酸マンガン(II)四水和物0.003g、及びオキシ酢酸ジルコニウム0.001gを仕込んだ。オートクレーブ内を空気2MPaで加圧し、150℃のオイルバスにつけ12時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率99%で得られた。p-キシレンの転化率は100%であった。

#### 実施例22

オートクレーブに、デュレン0.268g、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン0.035g (デュレンに対して10モル%)、酢酸4g、無水酢酸1g、酢酸コバルト(II)四水和物0.010g、酢酸マンガン(II)四水和物0.003g、及びオキシ酢酸ジルコニウム0.003gを仕込んだ。オートクレーブ内を空気3MPaで加圧し、150℃のオイルバスにつけ14時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、ピロメリット酸が収率90%で得られた。デュレンの転化率は100%であった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01J31/02, C07D251/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07B31/00-61/00, C07B61/02-63/04,  
C07C1/00-409/44, C07D251/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-199857 A (Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0018] (Family: none)	1, 2, 5-9
A	JP 2000-86218 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 March, 2000 (28.03.00), Claim 5; Par. No. [0007] (Family: none)	1-10
A	US 5618880 A (YAZAKI CORP.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims 1, 8 & JP 8-45604 A Claim 1; Par. Nos. [0019] to [0021]	10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2003 (04.03.03)

Date of mailing of the international search report  
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12794

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-9 relate to a catalyst comprising a cyclic acylurea compound and a process for production of organic compounds with the catalyst, while claim 10 relates to a triazine compound having a specific structural formula. A group of inventions of claims 1-9 and the invention of claim 10 are not considered as relating to one invention only or a group of invention so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/12794	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> B01J31/02, C07D251/34			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07B31/00-61/00 C07B61/02-63/04, C07C1/00-409/44 C07D251/34			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年			
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAS			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 6-199857 A (大正製菓株式会社) 1994. 07. 19, 請求項1, 【0011】, 【0018】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-9	
A	JP 2000-86218 A (工業技術院長) 2000. 03. 28, 請求項5, 【0007】 (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
04. 03. 03		18.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)		井上 雅博	
郵便番号100-8915		4G 3129	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/12794
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5618880 A (YAZAKI CORPORATION) 1997. 04. 08, 請求項1, 請求項8 & JP 8-45604 A, 請求項1, [0019] - [0021]	10

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT / JP 02 / 1 2 7 9 4

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 - 9 は、環状アシルウレア系化合物で構成された触媒、及び該触媒を用いた有機化合物の製造法に関するものである。

請求の範囲 10 は、所定の構造式を有するトリアジン系化合物に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式 PCT / ISA / 210 (第 1 ページの続葉 (1)) (1998 年 7 月)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

C 0 7 C 51/265

C 0 7 C 51/265

C 0 7 C 55/12

C 0 7 C 55/12

C 0 7 C 55/14

C 0 7 C 55/14

C 0 7 C 63/06

C 0 7 C 63/06

C 0 7 C 63/10

C 0 7 C 63/10

C 0 7 C 63/26

C 0 7 C 63/26

E

C 0 7 C 63/313

C 0 7 C 63/313

C 0 7 C 69/145

C 0 7 C 69/145

C 0 7 C 201/12

C 0 7 C 201/12

C 0 7 C 205/57

C 0 7 C 205/57

C 0 7 C 253/30

C 0 7 C 253/30

C 0 7 C 255/57

C 0 7 C 255/57

// C 0 7 B 61/00

C 0 7 B 61/00 3 0 0

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。